

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1913–1920

Détermination de la Structure de $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$: Désordre Conformationnel

PAR CATHERINE BROUTY, PIERRE SPINAT, ANNICK WHULER ET PAULETTE 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 29 octobre 1976, accepté le 6 décembre 1976)

The crystal structure of $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ has been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. It is monoclinic with space group $P2_1/b$. The lattice constants are: $a = 15,740 \pm 0,008$, $b = 17,77 \pm 0,01$, $c = 9,460 \pm 0,007$ Å, $\gamma = 131,08 \pm 0,08^\circ$, with four formula units in the unit cell. The structure was refined by full-matrix least square methods with anisotropic thermal parameters to a final R of 0,069 for 4892 reflexions. One of the three chelated rings (en) of $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$ has a disorder of conformation which has been studied: the configuration of $(+)\text{-}[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$ is $A[\delta\delta(70\% \delta, 30\% \lambda)]$; complex ions, SCN and H_2O are linked by hydrogen bonds $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{S}$, and $\text{O}-\text{H} \cdots \text{S}$. Two of the three independent SCN groups have three hydrogen bonds to their S atoms and two to their N atoms: they bridge three complex ions $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$. The third SCN is attached to one complex by its N atom, and to one water molecule by its S atom. There is a correlation between disorder in the conformation and hydrogen-bond interactions.

Introduction

Les complexes de la série $M(\text{en})_3\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}^{\text{III}}$, Cr^{III}) constituent une famille de trois cristaux isomorphes $(\pm)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$, $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $[(+)\text{-Co(en)}_3(-)\text{-Cr(en)}_3]\text{Cl}_6 \cdot 6,1\text{H}_2\text{O}$ ayant même répartition structurale (Whuler, Brouty, Spinat & Herpin, 1975, 1976). Il n'en est pas de même dans la série homologue $M(\text{en})_3(\text{SCN})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, puisque les composés racémiques de chrome et de cobalt ne sont plus isotypes. Le cristal racémique actif $[(+)\text{-Co(en)}_3(-)\text{-Cr(en)}_3](\text{SCN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ devient isomorphe du cristal racémique ayant la symétrie la plus basse, soit $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ (Brouty, Spinat, Whuler & Herpin, 1975). La détermination structurale de ce dernier, constitue donc une étape dans l'étude du complexe racémique actif. Elle permet, par ailleurs, de comparer la conformation des ions complexes et la cohésion intermoléculaire par liaisons hydrogène, entre les cristaux $(\pm)\text{-Co(en)}_3(\text{SCN})_3$ et $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$.

Etude expérimentale

$(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3$ a été préparé selon la méthode décrite par Rollinson & Bailar (1946) en choisissant NaSCN comme réactif et en effectuant une recristallisation dans l'eau. L'état d'hydratation des cristaux correspond à 0,75 molécule d'eau (Brouty, Spinat, Whuler & Herpin, 1975).

La maille cristalline, de symétrie monoclinique, possède les paramètres affinés suivants (Brouty *et al.*,

1975): $a = 15,740 \pm 0,008$, $b = 17,77 \pm 0,01$, $c = 9,460 \pm 0,007$ Å, $\gamma = 131,08 \pm 0,08^\circ$, $V = 1995$ Å³, $Z = 4$, $M_r = 419,77$, $D_c = 1,397$ g cm⁻³.

Le groupe de symétrie est $P2_1/b$ (C_{2h}^5 , $n^\circ 14$) conformément aux règles d'extinction observées $00l$, $l = 2n$; $hk0$, $k = 2n$; 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 effectuées avec la radiation Mo $K\alpha$ (monochromateur) sur un diffractomètre automatique quatre cercles Philips PW 1100. Le cristal utilisé est de taille approximative $0,4 \times 0,5 \times 0,6$ mm. Les réflexions hkl ont été 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 $FC = f(\theta)$. La mesure de trois raies de référence toutes les 96 réflexions a permis de contrôler la stabilité des comptages. 9195 réflexions ont été ainsi collectées, puis corrigées des facteurs de Lorentz–polarisation. Des corrections d'absorption n'ont pas été nécessaires compte-tenu de la taille du cristal et de la valeur de son coefficient linéaire d'absorption $\mu(\lambda\text{Mo}) = 9,2$ cm⁻¹.

Détermination de la structure

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

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd, à l'aide de sections de Harker et de Fourier per-

pendiculaires à l'axe binaire. Les calculs d'affinements ont été réalisés par le programme *AFFINE*, basé sur la méthode des moindres carrés en matrice complète, dérivé de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). Les coordonnées des 23 atomes 'lourds' de la structure (Cr, N, C, S, O), ainsi que leur facteur de température isotope ont été tout d'abord affinés sur 2200 plans ($F_o \geq 0,043 F_o \text{ max.}$). Après introduction des hydrogène, dont les coordonnées ont été calculées par *FINDH* (Raymond, Corfield & Ibers, 1968a), une nouvelle série d'affinements des atomes 'lourds' a été effectuée en tenant compte de leurs coefficients d'agitation thermique anisotrope: $R = 0,08$ pour 4892 réflexions ($F_o \geq 0,022 F_o \text{ max.}$).

Une étude approfondie des résultats révèle plusieurs anomalies concernant les atomes de carbone d'un des trois ligands de l'ion complexe: C(4) et C(5) possèdent des facteurs d'agitation thermique anormalement élevés et se caractérisent en section différence par une zone de densité électronique très perturbée. De plus, la géométrie du ligand N(4)—C(4)—C(5)—N(5) ne correspond à aucune des deux conformations stables possibles: la stéréochimie de ce chélate montre en effet, que le cycle (en) est nécessairement 'gauche' et qu'il ne peut exister que sous l'une des deux formes *lel* ou *ob* (*lel*: liaison C—C sensiblement parallèle à l'axe 'ternaire' de l'ion complexe; *ob*: liaison C—C sensiblement perpendiculaire à cet axe) (Corey & Bailar, 1959). Tout ceci conduit à envisager l'existence d'un désordre de conformation résultant de la coexistence de ces deux formes *lel* et *ob* sur le ligand N(4)—C(4)—C(5)—N(5). Il est à noter que nous avons mis également en évidence, un phénomène similaire au cours de l'étude du $(+)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Whuler, Brouty, Spinat & Herpin, 1977). Dans la littérature, un tel désordre n'a été signalé pour les complexes de l'éthylènediamine, que dans des composés du type $M(\text{en})_2X_n$, mais n'a jamais fait l'objet d'une étude détaillée (Baggio & Becka, 1969; Williams, Larson & Cromer, 1972; Kanazawa & Matsumoto, 1976; Shintani, Sato & Saito, 1976).

Etude du désordre conformationnel

L'étude de ce désordre a nécessité un calcul théorique des positions approchées des atomes de carbone dans leurs deux conformations respectives *lel* [C(4L) et C(5L)] et *ob* [C(4O) et C(5O)]. L'affinement de la structure est alors repris après avoir affecté les atomes de ces deux séries des multiplicités m et m' ($m' = 1 - m$), et de facteurs de Debye $B = 4,0 \text{ \AA}^2$ du même ordre de grandeur que ceux des autres atomes de carbone. On a affiné successivement les multiplicités m et m' , les coordonnées des atomes conformères, puis leur facteur d'agitation thermique. Trois conditions ont été retenues comme critère de validité des résultats: (i) les facteurs B restent après affinement, du même ordre de grandeur

Tableau 1. Positions atomiques ($\times 10^4$) de $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ et facteurs d'agitation thermique

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

	m	x	y	z	B
Cr	1,00	2585 (1)	2532 (1)	2451 (1)	2,4
N(1)	1,00	1378 (3)	1209 (3)	1382 (4)	3,3
N(2)	1,00	3909 (3)	3746 (3)	3619 (4)	3,2
N(3)	1,00	3669 (3)	2500 (3)	1266 (4)	3,1
N(4)	1,00	1401 (4)	2543 (3)	3380 (4)	4,8
N(5)	1,00	2621 (3)	3405 (3)	949 (4)	3,5
N(6)	1,00	2544 (3)	1758 (3)	4144 (4)	3,1
C(1)	1,00	1915 (4)	839 (4)	767 (6)	4,0
C(2)	1,00	4293 (4)	3406 (4)	4674 (5)	3,5
C(3)	1,00	3031 (4)	1717 (4)	149 (5)	4,0
C(4L)	0,70	965 (6)	2828 (5)	2307 (8)	5,9
C(4O)	0,30	1613 (14)	3478 (13)	2730 (18)	5,5
C(5L)	0,70	2003 (6)	3717 (6)	1533 (9)	5,2
C(5O)	0,30	1687 (15)	3416 (14)	1147 (20)	4,5
C(6)	1,00	3265 (4)	2460 (4)	5319 (5)	3,8
S(1)	1,00	5278 (1)	5807 (1)	1513 (1)	4,2
CS(1)	1,00	4590 (4)	6194 (4)	1719 (5)	3,7
NS(1)	1,00	4114 (5)	6468 (4)	1864 (7)	7,4
S(2)	1,00	9884 (1)	4183 (1)	1170 (2)	4,3
CS(2)	1,00	9356 (4)	3577 (4)	2656 (6)	4,3
NS(2)	1,00	9014 (5)	3165 (5)	3716 (6)	7,2
S(3)	1,00	6638 (1)	4717 (1)	1946 (2)	5,6
CS(3)	1,00	6979 (5)	5338 (5)	3431 (7)	5,4
NS(3)	1,00	7205 (6)	5758 (5)	4489 (7)	7,8
OX	0,75	9144 (5)	5436 (5)	2292 (7)	6,5
H1(N1)	1,00	1207 (48)	1385 (42)	815 (63)	2,4 (1,2)
H2(N1)	1,00	825 (45)	744 (39)	1964 (60)	2,6 (1,1)
H1(N2)	1,00	3704 (48)	3979 (44)	3911 (65)	2,5 (1,3)
H2(N2)	1,00	4489 (46)	4221 (41)	3024 (62)	2,5 (1,2)
H1(N3)	1,00	3946 (45)	2371 (40)	1845 (61)	2,3 (1,1)
H2(N3)	1,00	4151 (46)	3068 (42)	901 (60)	2,8 (1,2)
H1(N4L)	0,70	1713 (0)	2972 (0)	4070 (0)	4,0 (0,0)
H1(N4O)	0,30	1492 (0)	2604 (0)	4292 (0)	4,0 (0,0)
H2(N4L)	0,70	847 (0)	1951 (0)	3706 (0)	4,0 (0,0)
H2(N4O)	0,30	723 (0)	1995 (0)	3182 (0)	4,0 (0,0)
H1(N5L)	0,70	2294 (0)	3062 (0)	177 (0)	4,0 (0,0)
H1(N5O)	0,30	2560 (0)	3170 (0)	113 (0)	4,0 (0,0)
H2(N5L)	0,70	3316 (0)	3932 (0)	766 (0)	4,0 (0,0)
H2(N5O)	0,30	3262 (0)	4014 (0)	1014 (0)	4,0 (0,0)
H1(N6)	1,00	2750 (45)	1513 (41)	3845 (60)	2,2 (1,2)
H2(N6)	1,00	1898 (49)	1338 (43)	4433 (62)	2,9 (1,3)
H1(C1)	1,00	1435 (39)	332 (36)	123 (53)	1,3 (0,9)
H2(C1)	1,00	1987 (46)	514 (41)	1512 (62)	2,9 (1,2)
H1(C2)	1,00	4739 (45)	3914 (40)	5301 (60)	2,2 (1,2)
H2(C2)	1,00	4744 (48)	3328 (42)	4138 (65)	3,0 (1,3)
H1(C3)	1,00	3426 (46)	1543 (41)	-166 (63)	2,6 (1,3)
H2(C3)	1,00	2963 (42)	2054 (38)	-618 (57)	2,3 (1,1)
H1(C4L)	0,70	581 (0)	3009 (0)	2754 (0)	4,0 (0,0)
H1(C4O)	0,30	2296 (0)	4081 (0)	3084 (0)	4,0 (0,0)
H2(C4L)	0,70	469 (0)	2293 (0)	1670 (0)	4,0 (0,0)
H2(C4O)	0,30	1005 (0)	3451 (0)	2959 (0)	4,0 (0,0)
H1(C5L)	0,70	1784 (0)	3914 (0)	783 (0)	4,0 (0,0)
H1(C5O)	0,30	1000 (0)	2822 (0)	783 (0)	4,0 (0,0)
H2(C5L)	0,70	2476 (0)	4259 (0)	2169 (0)	4,0 (0,0)
H2(C5O)	0,30	1860 (0)	3979 (0)	692 (0)	4,0 (0,0)
H1(C6)	1,00	3428 (40)	2141 (37)	5884 (55)	1,4 (1,0)
H2(C6)	1,00	2822 (46)	2574 (41)	5783 (62)	2,3 (1,2)
H1(OX)	0,75	8500 (0)	5440 (0)	2290 (0)	4,0 (0,0)
H2(OX)	0,75	9780 (0)	6150 (0)	2290 (0)	4,0 (0,0)

que ceux des carbone des autres ligands; (ii) les sections différence ne présentent plus aucune anomalie; (iii) les longueurs de liaison N—C et C—C sont respectées ainsi que la géométrie des deux conformations introduites *lel* et *ob*. Dans ces conditions, le désordre conformationnel a pu être résolu et évalué à 70% de conformation *lel* et 30% de conformation *ob* (erreur < 5%).

La structure définitive est obtenue après affinement des coordonnées atomiques de tous les atomes, y compris les hydrogène, des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes conformères, des facteurs de température isotropes des hydrogène, puis du facteur de multiplicité de l'atome d'oxygène ($R = 0,069$ pour 4892 réflexions). Les atomes d'hydrogène du ligand désordonné, de même que ceux de la molécule d'eau, n'ont pas été affinés: les premiers sont calculés par *FINDH*, les autres ont été déterminés par section différence. Le taux d'occupation partielle du site de la molécule d'eau converge, après affinement, vers la même valeur que celle trouvée précédemment par analyse thermogravimétrique soit 0,75.

Le Tableau 1 récapitule l'ensemble des coordonnées atomiques.*

Description de la structure

L'ion complexe octaédrique (+)-[Cr(en)₃]³⁺ (Fig. 1) est situé en position générale. La déformation de l'ion peut être caractérisée par deux angles explicitant l'écart à la symétrie octaédrique: (i) l'angle de rotation φ des deux triangles de base N(1)N(4)N(6) et N(2)N(3)N(5), par rapport à leur position d'antiprisme: cet angle vaut ici 8,2° (Fig. 2), (ii) l'angle ε exprimant le non parallélisme de ces deux mêmes plans: sa valeur n'est que de 1°. Ce dernier résultat est plus faible que ceux observés pour les deux ions complexes indépendants [Cr(en)₃]³⁺ du composé monoclinique [Cr(en)₃]-[Ni(CN)₅].1,5H₂O (Raymond *et al.*, 1968a) (1,9 et 1,7°), mais reste équivalent à celui calculé pour l'ion [Co(en)₃]³⁺ du (±)-Co(en)₃(SCN)₃ (Brouty, Spinat, Whuler & Herpin, 1976). Par contre, en ce qui concerne l'angle φ on retrouve une valeur toujours plus élevée pour l'ion [Cr(en)₃]³⁺ que pour l'ion [Co(en)₃]³⁺, cette distorsion semblant s'accroître avec la symétrie monoclinique (Whuler *et al.*, 1975, 1976; Raymond *et al.*, 1968a; Brouty *et al.*, 1976). La configuration de l'ion (+)-[Cr(en)₃]³⁺, qui rend compte de la conformation *lel* de deux ligands et du désordre (*lel-ob*) exis-

tant sur le troisième s'écrit: $A[\delta\delta(70\% \delta, 30\% \lambda)]$ (IUPAC, 1970). Les caractéristiques géométriques de ces ligands sont exprimées dans le Tableau 2. Le pseudo axe A_3 de l'ion n'est dirigé suivant aucune direction cristallographique simple.

Les longueurs de liaison Cr—N (Tableau 3) sont en bon accord avec celles déjà publiées (Raymond *et al.*, 1968a; Whuler *et al.*, 1975); leur allongement par rapport aux liaisons Co—N du (±)-Co(en)₃(SCN)₃ est similaire à celui observé entre les deux composés (±)-Co(en)₃Cl₃.2,8H₂O et (±)-Cr(en)₃Cl₃.3H₂O. Les liaisons N—C et C—C sont également conformes à celles rencontrées dans ce type de complexe, le ligand désordonné présentant des distances déterminées avec une moins bonne précision. La valeur moyenne de l'angle N—Cr—N de chaque ligand est 82° (Tableau 4). Les longueurs de liaisons covalentes des groupements SCN et H₂O sont répertoriées dans le Tableau 5. Il n'y a pas de variations très importantes pour SCN entre ces

Tableau 2. Caractéristiques concernant la conformation de l'ion complexe [Cr(en)₃]³⁺

Distance (Å) au plan N(1) N(4) N(6)	Longueur de liaison (Å) C—C	Distance (Å) des carbone au plan moyen du ligand
C(1)	0,385	+0,412
C(3)	1,885	-0,279
$\Delta C(1)-C(3) $	1,500	1,504 (7)
C(2)	1,914	-0,414
C(6)	0,423	+0,289
$\Delta C(2)-C(6) $	1,491	1,497 (7)
C(4L)	0,302	+0,455
C(5L)	1,817	-0,298
$\Delta C(4L)-C(5L) $	1,515	1,520 (10)
C(4O)	0,943	-0,530
C(5O)	1,584	+0,257
$\Delta C(4O)-C(5O) $	0,641	1,511 (25)

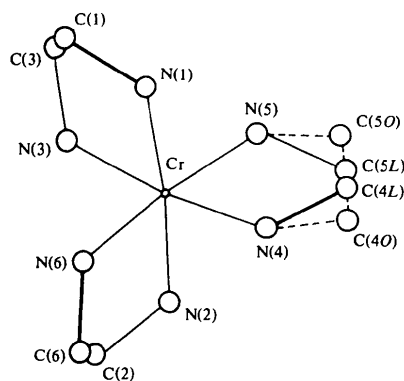
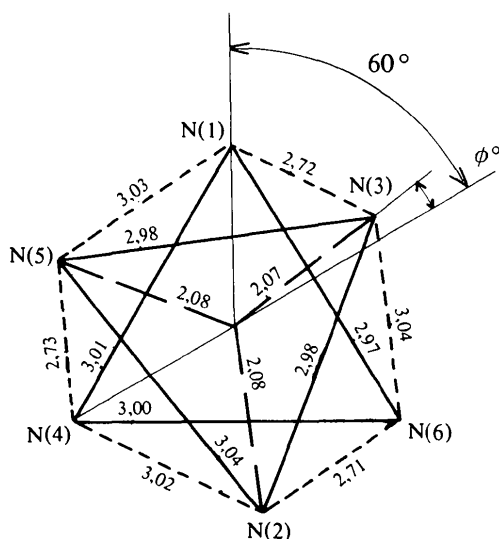


Fig. 1. (+)-[Cr(en)₃]³⁺ de configuration $A[\delta\delta(70\% \delta, 30\% \lambda)]$.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope et les amplitudes de vibration (r.m.s.) le long des trois axes principaux de l'ellipsoïde de vibration des atomes autres que les hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32364: 24 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.

Fig. 2. Déformation de $(+)\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$.

valeurs et celles précédemment publiées dans le $(\pm)\text{-Co(en)}_3(\text{SCN})_3$ (Brouty *et al.*, 1976) ou le $(\pm)\text{-Co(tren)}(\text{NCS})_2\text{NCS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kundell, Hazell & Rasmussen, 1975).

La Fig. 3 représente la projection de la structure perpendiculairement à $[001]$. Le composé étudié étant racémique, il existe dans la maille un nombre égal d'ions antipodes optiques $(+)\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$ et $(-)\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$. Ceux-ci forment des feuillettes de forte densité atomique parallèles au plan $(1\bar{1}0)$ et distants de $d_{(2\bar{2}0)}$. Dans cette même direction, s'intercalent des plans de faible densité définis par les atomes NS(1). Les plans

(200) et (020), également de faible densité, contiennent respectivement dans leur proximité, les quatre groupements homologues SCN(1), et les groupements SCN(3) et H_2O . Tout ceci confère à la structure une compacité beaucoup moins grande que pour $(\pm)\text{-Co(en)}_3(\text{SCN})_3$ et justifie ainsi la présence d'eau d'hydratation qui est complètement absente dans le racémique de cobalt.

Cohésion intermoléculaire

La cohésion intermoléculaire est assurée par un ensemble de liaisons hydrogène $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{S}$, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ et $\text{O}-\text{H} \cdots \text{S}$, répertoriées dans le Tableau 6.

Tableau 3. Longueurs de liaisons (Å) dans $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$

Cr-N(1)	2,070 (4)	N(1)-H1(N1)	0,75 (6)
Cr-N(2)	2,076 (4)	N(1)-H2(N1)	0,89 (5)
Cr-N(3)	2,072 (4)	N(2)-H1(N2)	0,73 (6)
Cr-N(4)	2,072 (5)	N(2)-H2(N2)	0,92 (6)
Cr-N(5)	2,077 (4)	N(3)-H1(N3)	0,82 (6)
Cr-N(6)	2,085 (4)	N(3)-H2(N3)	0,84 (6)
Moyenne	2,075	N(6)-H1(N6)	0,75 (6)
N(1)-C(1)	1,490 (6)	N(6)-H2(N6)	0,82 (6)
N(2)-C(2)	1,486 (6)	Moyenne	0,81
N(3)-C(3)	1,492 (6)	C(1)-H1(C1)	0,93 (5)
N(4)-C(4L)	1,488 (9)	C(1)-H2(C1)	0,96 (6)
N(4)-C(4O)	1,589 (20)	C(2)-H1(C2)	0,91 (5)
N(5)-C(5L)	1,506 (9)	C(2)-H2(C2)	0,95 (6)
N(5)-C(5O)	1,494 (20)	C(3)-H1(C3)	0,91 (6)
N(6)-C(6)	1,490 (6)	C(3)-H2(C3)	0,99 (6)
Moyenne	1,504	C(6)-H1(C6)	0,93 (5)
C(1)-C(3)	1,504 (7)	C(6)-H2(C6)	0,95 (6)
C(2)-C(6)	1,497 (7)	Moyenne	0,94
C(4L)-C(5L)	1,520 (10)		
C(4O)-C(5O)	1,511 (25)		
Moyenne	1,508		

Tableau 4. Angles de liaisons ($^\circ$) dans $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$

N(1)-Cr-N(3)	82,1 (2)	C(5L)-N(5)-Cr	108,5 (8)	C(6)-N(6)-H1(N6)	113 (8)
N(2)-Cr-N(6)	81,5 (2)	Cr-N(4)-C(4O)	106,0 (10)	C(6)-N(6)-H2(N6)	109 (8)
N(4)-Cr-N(5)	82,3 (3)	N(4)-C(4O)-C(5O)	106,2 (25)	H1(C1)-C(1)-H2(C1)	104 (8)
N(1)-Cr-N(4)	93,3 (3)	C(4O)-C(5O)-N(5)	104,5 (25)	N(1)-C(1)-H1(C1)	110 (6)
N(1)-Cr-N(5)	93,9 (3)	C(5O)-N(5)-Cr	108,5 (16)	N(1)-C(1)-H2(C1)	108 (6)
N(1)-Cr-N(6)	91,1 (3)	H1(N1)-N(1)-H2(N1)	115 (12)	C(3)-C(1)-H1(C1)	114 (6)
N(2)-Cr-N(3)	91,9 (3)	Cr-N(1)-H1(N1)	101 (8)	C(3)-C(1)-H2(C1)	113 (7)
N(2)-Cr-N(4)	93,4 (3)	Cr-N(1)-H2(N1)	111 (7)	H1(C2)-C(2)-H2(C2)	109 (10)
N(2)-Cr-N(5)	94,1 (3)	C(1)-N(1)-H1(N1)	111 (9)	N(2)-C(2)-H1(C2)	107 (6)
N(3)-Cr-N(5)	91,8 (3)	C(1)-N(1)-H2(N1)	109 (7)	N(2)-C(2)-H2(C2)	104 (6)
N(3)-Cr-N(6)	93,8 (3)	H1(N2)-N(2)-H2(N2)	105 (7)	C(6)-C(2)-H1(C2)	114 (7)
N(4)-Cr-N(6)	92,4 (3)	Cr-N(2)-H1(N2)	106 (7)	C(6)-C(2)-H2(C2)	114 (7)
Cr-N(1)-C(1)	109,2 (6)	Cr-N(2)-H2(N2)	110 (7)	H1(C3)-C(3)-H2(C3)	109 (9)
N(1)-C(1)-C(3)	107,9 (8)	C(2)-N(2)-H1(N2)	115 (7)	N(3)-C(3)-H1(C3)	111 (7)
C(1)-C(3)-N(3)	107,7 (8)	C(2)-N(2)-H2(N2)	111 (7)	N(3)-C(3)-H2(C3)	103 (6)
C(3)-N(3)-Cr	110,3 (6)	H1(N3)-N(3)-H2(N3)	112 (10)	C(1)-C(3)-H1(C3)	111 (7)
Cr-N(2)-C(2)	109,5 (6)	Cr-N(3)-H1(N3)	104 (7)	C(1)-C(3)-H2(C3)	113 (6)
N(2)-C(2)-C(6)	107,5 (7)	Cr-N(3)-H2(N3)	108 (7)	H1(C6)-C(6)-H2(C6)	113 (9)
C(2)-C(6)-N(6)	107,6 (8)	C(3)-N(3)-H1(N3)	111 (8)	N(6)-C(6)-H1(C6)	106 (6)
C(6)-N(6)-Cr	110,1 (5)	C(3)-N(3)-H2(N3)	110 (8)	N(6)-C(6)-H2(C6)	105 (6)
Cr-N(4)-C(4L)	109,5 (8)	H1(N6)-N(6)-H2(N6)	110 (10)	C(2)-C(6)-H1(C6)	113 (6)
N(4)-C(4L)-C(5L)	105,2 (10)	Cr-N(6)-H1(N6)	110 (8)	C(2)-C(6)-H2(C6)	110 (7)
C(4L)-C(5L)-N(5)	107,9 (10)	Cr-N(6)-H2(N6)	110 (8)		

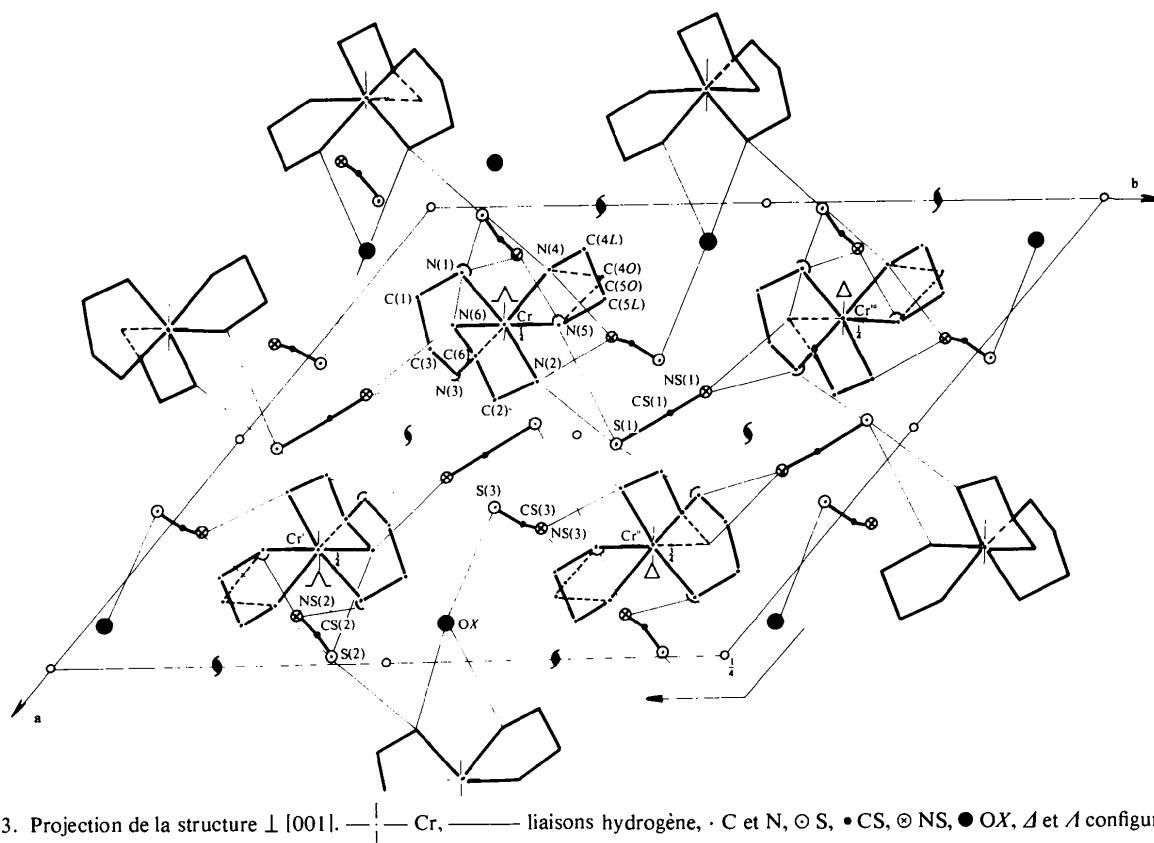


Fig. 3. Projection de la structure \perp [001]. — Cr, — liaisons hydrogène, \cdot C et N, \odot S, \bullet CS, \ominus NS, \bullet OX, Δ et ∇ configuration de $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$, \oplus atomes translétés ($\pm c$).

Tableau 5. Distances (Å) et angles ($^\circ$) S—C—N et H—O—H

S(1)—CS(1)	1,630 (5)	S(3)—CS(3)	1,644 (6)
CS(1)—NS(1)	1,139 (8)	CS(3)—NS(3)	1,155 (9)
S(1)---NS(1)	2,769 (6)	S(3)---NS(3)	2,799 (7)
Angle	180 (2)	Angle	179 (2)
S(2)—CS(2)	1,629 (8)	OX—H1(OX)	1,02
CS(2)—NS(2)	1,146 (8)	OX—H2(OX)	0,97
S(2)---NS(2)	2,774 (6)	H1(OX)---H2(OX)	1,52
Angle	178 (2)	Angle	100

Le Tableau 7 montre que les liaisons N—H...N et N—H...S sont beaucoup plus faibles que dans le (\pm)-Co(en)₃(SCN)₃, les angles de liaison restant par contre sensiblement identiques. Les distances N...O observées pour les liaisons N—H...O sont comparables à celles existant dans [Co(en)₃][Cr(CN)₃(NO)].2H₂O (Enemark, Quinby, Reed, Steuck & Walthers, 1970), les longueurs H...O de ces liaisons restant inférieures à la distance de van der Waals, 2,6 Å (Hamilton & Ibers, 1968). Pour O—H...S, on retrouve une distance O...S compatible avec celle calculée à partir des rayons de van der Waals (3,25 Å), tandis que la lon-

gueur observée H...S est plus courte que le simple contact de van der Waals (Hamilton & Ibers, 1968).

En conformation (*lel-lel-lel*) (70%), l'ion $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ est relié à sept groupements SCN et une molécule d'eau par 14 liaisons hydrogène (Fig. 4): les hydrogène concernés appartiennent aux NH₂ et sont situés en position équatoriale (N—H sensiblement perpendiculaire à l'axe 'A₃' de l'octaèdre) ou en position axiale (N—H sensiblement parallèle à 'A₃'). Les six hydrogène équatoriaux sont reliés aux atomes d'azote des thiocyanates et convergent à partir de deux ligands consécutifs vers le même NS. Les six hydrogène axiaux sont liés par contre aux atomes de soufre des thiocyanates: sur les deux ligands [N(4)N(5)] et [N(2)N(6)] les hydrogène axiaux appartenant au même triangle de base de l'octaèdre, convergent vers un atome S. Les deux hydrogène axiaux du ligand [N(1)N(3)] sont reliés chacun à un atome de soufre différent. Les H2(N1) et H2(N4) sont porteurs en plus des liaisons décrites ci-dessus, de liaisons bifurquées convergeant vers l'oxygène d'une molécule d'eau. Il existe une grande similitude d'environnement par liaisons hydrogène entre le (\pm)-Cr(en)₃-(SCN)₃.0,75H₂O et le (\pm)-Co(en)₃(SCN)₃, puisque malgré leur différence de répartition structurale, un ion complexe est toujours relié, dans ces composés, à sept

Tableau 6. *Liaisons hydrogène de $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$*

Les indices correspondent aux atomes homologues suivants, ramenés dans la maille initiale:

(i) $1-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iii) $x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

$A-H \cdots B$		$A \cdots B$ (Å)	$H \cdots B$ (Å)	$A-H \cdots B$ (°)
$N(1)-H1(N1) \cdots NS(2^i)$	(-c)	2,981 (8)	2,25 (6)	163 (16)
$N(1)-H2(N1) \cdots S(2^{iii})$	(-a-b)	3,568 (4)	2,76 (6)	151 (12)
$N(1)-H2(N1) \cdots OX^{iii}$	(-a)	3,079 (7)	2,43 (5)	130 (10)
$N(2)-H1(N2) \cdots NS(3^{ii})$		3,015 (8)	2,33 (6)	157 (16)
$N(2)-H2(N2) \cdots S(1)$		3,414 (4)	2,63 (6)	143 (12)
$N(3)-H1(N3) \cdots NS(1^{iii})$		2,946 (7)	2,17 (5)	158 (15)
$N(3)-H2(N3) \cdots S(1^b)$	(-c)	3,486 (4)	2,77 (6)	144 (13)
<i>lel</i>				
$N(4)-H1(N4L) \cdots NS(3^{ii})$		3,048 (8)	2,19	168
$N(4)-H2(N4L) \cdots S(2^i)$		3,509 (5)	2,79	141
$N(4)-H2(N4L) \cdots OX^{iii}$	(-a)	3,092 (8)	2,42	135
$N(5)-H1(N5L) \cdots NS(2^i)$	(-c)	3,072 (8)	2,24	161
$N(5)-H2(N5L) \cdots S(1)$		3,540 (4)	2,76	150
<i>ob</i>				
$N(4)-H1(N4O) \cdots NS(3^{ii})$		3,048 (8)	2,48	123
$N(4)-H2(N4O) \cdots OX^{iii}$	(-a)	3,092 (8)	2,23	168
$N(5)-H1(N5O) \cdots NS(2^i)$	(-c)	3,072 (8)	2,41	134
$N(5)-H2(N5O) \cdots S(1)$		3,540 (4)	2,68	173
$N(6)-H1(N6) \cdots NS(1^{iii})$		2,992 (7)	2,30 (6)	154 (15)
$N(6)-H2(N6) \cdots S(2^i)$		3,560 (4)	2,83 (6)	150 (14)
$OX-H1(OX) \cdots S(3)$		3,266 (6)	2,32	154

Tableau 7. *Valeurs moyennes des liaisons hydrogène dans $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ et $(\pm)\text{-Co(en)}_3(\text{SCN})_3$*

	Valeurs moyennes dans	
	$(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$	$(\pm)\text{-Co(en)}_3(\text{SCN})_3$
H...S	2,74 Å	2,50 Å
H...N	2,29	2,07
H...O	2,36	
N...S	3,517	3,455
N...N	3,022	3,024
N...O	3,085	
N-H...B	150°	152°

SCN, dont trois par leur azote et quatre par leur soufre. D'après l'hypothèse de Raymond, Corfield & Ibers (1968b), la conformation (*lel-lel-lel*) ne devrait pas être compatible avec l'existence de liaisons hydrogène sur l'ensemble des hydrogène axiaux. Cependant les liaisons axiales présentant toutes un angle $< 150^\circ$, les problèmes d'encombrement stérique avancés par Raymond *et al.* (1968b) se trouvent éliminés et rendent ainsi possible la conformation (*lel-lel-lel*). Un tel phénomène s'est déjà manifesté, pour des raisons similaires, dans le $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Whuler *et al.*, 1975) dont tous les hydrogène axiaux sont également engagés dans des liaisons hydrogène.

En conformation (*lel-lel-ob*) (30%), le ligand *ob* subit des interactions avec les mêmes atomes qu'en position *lel*, mais avec toutefois les modifications suivantes (Tableau 6): la liaison bifurquée $N(4)-H2(N4) \cdots S(2)$ disparaît au profit de la liaison $N(4)-H2(N4) \cdots OX$ qui se renforce très nettement; la liaison $N(5)-H2(N5) \cdots S(1)$ se trouve également renforcée par une meilleure linéarité. Le renforcement de ces deux liaisons hydrogène favorise ainsi l'apparition de la forme *ob*, bien que la conformation (*lel-lel-ob*) de l'ion complexe soit théoriquement moins stable que (*lel-lel-lel*) (Corey & Bailar, 1959). Par contre, les autres liaisons $N(4)-H1(N4) \cdots NS(3)$ et $N(5)-H1(N5) \cdots NS(2)$ portées par ce même ligand, restant plus fortes en conformation *lel*, la coexistence des deux formes *lel* et *ob* sur ce ligand devient plausible et génère ainsi le désordre observé. La molécule d'eau semble jouer un rôle déterminant dans ce phénomène, puisque c'est la liaison $N-H \cdots OX$ qui subit la plus grande modification au cours du passage *lel-ob*. Tout ceci montre qu'il existe une corrélation entre conformation et interaction par liaisons hydrogène, ce qui constituait le point de départ de l'hypothèse de Raymond *et al.* (1968b).

Comme dans le $(\pm)\text{-Co(en)}_3(\text{SCN})_3$, les thiocyanates sont tous porteurs de deux liaisons hydrogène sur leur atome d'azote. Par contre leurs atomes de soufre [excepté S(3)] sont engagés dans trois liaisons hydrogène au lieu de deux dans $(\pm)\text{-Co(en)}_3(\text{SCN})_3$. Cette différence justifie l'allongement des liaisons $N-H \cdots S$,

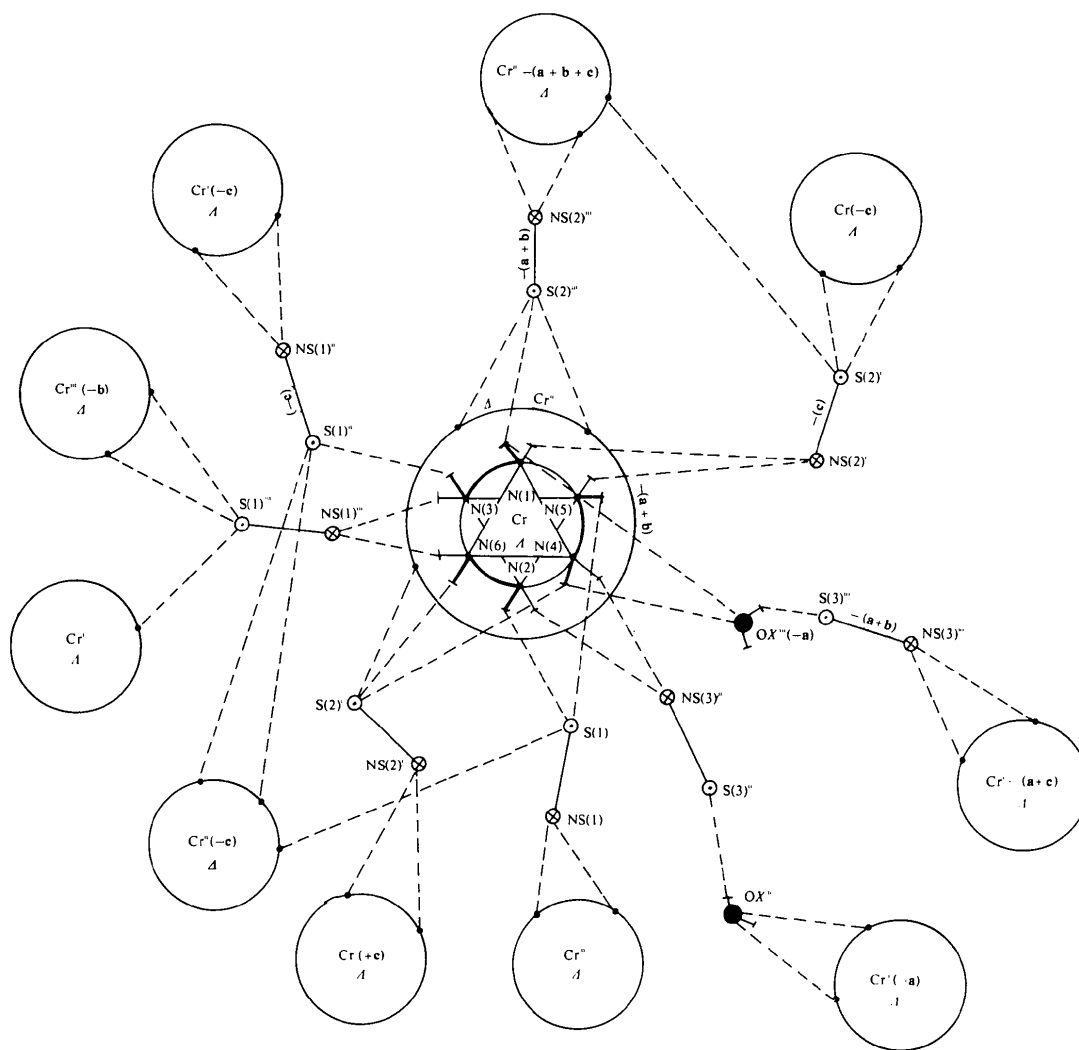


Fig. 4. Représentation schématique de la cohésion intermoléculaire par liaisons hydrogène, autour d'un ion complexe. Les ions complexes autres que l'ion central sont figurés par des cercles. \rightarrow H(1) hydrogène équatorial, \blacksquare H(2) hydrogène axial, (a), (b), (c) translation de maille, \odot — \otimes thiocyanate, \bullet molécule d'eau, N, \curvearrowright N ligand de l'octaèdre centré sur Cr, ---- liaison hydrogène. Les longueurs et angles n'ont ici aucune signification physique.

observé dans $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$. Le groupement $\text{SCN}(3)$ joue ici un rôle plus particulier, tout comme dans $(\pm)\text{Co(en)}_3(\text{SCN})_3$ anhydre, puisque son atome de soufre n'est lié à aucun ion complexe. S(3) ne reste cependant pas libre comme dans le racémique de cobalt, mais est lié ici à une molécule d'eau par une liaison $\text{O}-\text{H} \cdots \text{S}$. La valeur relativement élevée du facteur d'agitation thermique ($B = 5,6 \text{ \AA}^2$) de S(3) se justifie par cette unique liaison hydrogène avec un site oxygène partiellement occupé.

La molécule d'eau est engagée dans trois liaisons hydrogène, dont deux sont du type $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ avec les ions complexes et une du type $\text{O}-\text{H} \cdots \text{S}$. Un atome d'hydrogène de la molécule reste libre comme on l'observe dans $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Whuler *et al.*, 1975).

L'eau d'hydratation du $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ possède donc une moins grande labilité que celle du composé chloré dans lequel les molécules H_2O ne sont jamais reliées aux ions complexes.

La cohésion de l'ensemble de la structure est assurée par les groupements thiocyanates qui servent de ponts entre les ions complexes. Chaque thiocyanate $\text{SCN}(1)$ et $\text{SCN}(2)$ fait la liaison entre trois octaèdres: chaque ion complexe est ainsi relié à neuf autres (Fig. 4). Les thiocyanates $\text{SCN}(3)$ et la molécule H_2O constituent des doubles ponts du type $\text{N}-\text{H} \cdots \text{S}-\text{C}-\text{N} \cdots \text{H}-\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$ ce qui porte à 11 ions complexes l'environnement d'un $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$. Ce réseau important de liaison hydrogène est responsable de la cohésion intermoléculaire, non seulement entre les ions com-

plexes d'un même feuillet parallèle à $(1\bar{1}0)$ (Fig. 3), mais aussi entre deux bandes consécutives.

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

Références

- BAGGIO, S. & BECKA, L. N. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 946–954.
- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1975). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **98**, 218–222.
- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2153–2159.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- COREY, E. J. & BAILAR, J. C. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 2620–2629.
- ENEMARK, J. H., QUINBY, M. S., REED, L. L., STEUCK, M. J. & WALTHERS, K. K. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 2397–2403.
- 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.
- KANAZAWA, Y. & MATSUMOTO, T. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 282–284.
- KUNDELL, F. A., HAZELL, R. G. & RASMUSSEN, S. E. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2879–2881.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968a). *Inorg. Chem.* **7**, 1362–1373.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968b). *Inorg. Chem.* **7**, 842–844.
- ROLLINSON, C. L. & BAILAR, J. C. (1946). *Inorg. Synth.* **2**, 196–202.
- SHINTANI, H., SATO, S. & SAITO, Y. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1184–1188.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2069–2076.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 194–198.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* Sous presse.
- WILLIAMS, R. J., LARSON, A. C. & CROMER, D. T. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 858–864.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1920–1926

Détermination Structurale à 133 K de $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ et Etude de la Conformation de l'Ion Complexe en Fonction de la Température entre 293 et 133 K

PAR CATHERINE BROUTY, PIERRE SPINAT, ANNICK WHULER ET PAULETTE 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 29 octobre 1976, accepté le 6 décembre 1976)

The structure of $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ has been determined at 133 K. There is no transformation during the temperature decrease and the volume of the unit cell loses 2.7% of its value on going from 293 to 133 K. The structural repartition of atoms is not modified, but the disorder of conformation which existed at 293 K has disappeared completely. The ion configuration becomes at 133 K for $(+)\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$ $A(\delta\delta\delta)$. A study of the evolution of this disorder during a decrease in temperature shows that this phenomenon is continuous and reversible: it is a dynamic disorder. The order (*lel-lel-lel*) is reached at 193 K.

Introduction

La détermination structurale à température ambiante du $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ a révélé l'existence d'un désordre conformationnel (*lel-ob*) sur un des trois ligands chélatés éthylènediamine de l'ion complexe (Brouty, Spinat, Whuler & Herpin, 1977). La configuration de l'ion $(+)\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$ a pu être résolue avec

précision à 293 K: $A[\delta\delta$ (70% δ , 30% λ)]. Il a donc paru intéressant d'étudier l'influence de la température sur la conformation de l'ion complexe; pour cela la structure du $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ a été déterminée à 133 K. Puis une étude de l'évolution du désordre conformationnel a été entreprise entre 293 K et 133 K. Ce travail se propose de préciser le rôle des interactions par liaison hydrogène dans les changements