

Structure Cristalline du Chlorhydrate et du Bromhydrate d'*o*-Phénanthroline, $C_{12}H_8N_2 \cdot HX \cdot H_2O$ ($X = Cl$ ou Br)

PAR GUY THEVENET, PATRICK TOFFOLI ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Faculté de Pharmacie, 9 rue J. B. Clément,
 92290 Chatenay-Malabry, France

ET RENÉ CÉOLIN

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie, 2 bis boulevard Tonnelé, 37000 Tours, France

(Reçu le 21 janvier 1977, accepté le 7 février 1977)

$C_{12}H_8N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/b$, $a = 7.140$ (4), $b = 20.93$ (1), $c = 7.390$ (4) Å, $\gamma = 96.80$ (5)°, $Z = 4$. The crystal structure was determined by the heavy-atom method from single-crystal Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer data and was refined by the least-squares method. $R = 0.038$. $C_{12}H_8N_2 \cdot HBr \cdot H_2O$ is isostructural with the Cl compound and its unit-cell dimensions are: $a = 7.294$ (4), $b = 21.20$ (1), $c = 7.475$ (4) Å, $\gamma = 96.19$ (5)°.

Chlorhydrate d'*o*-phénanthroline

Introduction

Le chlorhydrate d'*o*-phénanthroline cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $P2_1/b$ et sa maille a pour dimensions: $a = 7,140$ (4), $b = 20,93$ (1), $c = 7,390$ (4) Å, $\gamma = 96,80$ (5)° (Thevenet, Toffoli, Céolin & Rodier, 1976).

Le monocristal choisi pour réaliser l'étude structurale a été prélevé dans le produit obtenu après recristallisation du composé commercial dans le mélange éthanol (95%)–eau (5%). Il a sensiblement la forme d'un parallélépipède et mesure approximativement $125 \times 200 \times 400 \mu\text{m}$.

Mesure de l'intensité des réflexions

La mesure a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD-4, fonctionnant avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène isolé par un monochromateur et effectuant un balayage $\omega/2\theta$ d'amplitude s (degré) = $0,70 + 0,40 \text{ tg } \theta$. Le domaine exploré est défini par les relations: $3 \leq \theta \leq 28^\circ$; $-9 \leq h \leq 9$; $0 \leq k \leq 28$; et $0 \leq l \leq 9$. Les réflexions d'indices $\bar{3}2\bar{3}$, $5\bar{3}1$ et $5\bar{1}1$, choisies pour vérifier la stabilité des conditions d'enregistrement, ont été contrôlées toutes les 150 réflexions. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure qui leur correspondent est égal à 0,006. Sur 2703 réflexions mesurées, 916 sont 'nulles' (intensité nette inférieure à six 'coups'). 1550 ont été conservées pour la résolution de la structure. Les valeurs de leurs intensités satisfont à l'inégalité $I > 2\sigma(I)$; elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Détermination de la structure

La méthode utilisée est celle de l'atome lourd. Les coordonnées de l'atome d'halogène ont été déduites de la fonction de Patterson et celles des atomes d'oxygène, d'azote et de carbone, obtenues à l'aide des sections de la série de Fourier des différences ($F_o - F_c$) calculées à l'aide des atomes déjà connus. Au cours de l'affinement des positions atomiques, réalisé par la méthode des moindres carrés (programme de Busing, Martin & Levy, 1962), les facteurs de diffusion utilisés sont ceux rapportés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Ils ont été corrigés de la diffusion anormale. En tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes déjà déterminés, le facteur $R = \Sigma |F_o - F_c| / \Sigma F_o$ est alors égal à 0,067.

Les coordonnées des atomes d'hydrogène liés au groupement phénanthroline, ont d'abord été calculées *a priori* en admettant que les longueurs des liaisons C–H sont égales à 1 Å. Il a été vérifié que chacune des positions ainsi obtenues correspondait à un maximum de la série de Fourier des différences ($F_o - F_c$), laquelle a aussi permis de localiser les atomes d'hydrogène liés à l'oxygène et celui lié à l'azote. Ces positions ont été affinées en fixant les facteurs d'agitation thermique isotrope de tous les atomes d'hydrogène à la valeur $B = 4,5 \text{ \AA}^2$. Cette valeur a été choisie pour deux raisons: d'une part, elle est voisine de celle obtenue pour l'atome d'oxygène ($4,3 \text{ \AA}^2$); d'autre part, elle est intermédiaire entre celles choisies par Loehlin & Fleischer (1976) dans l'étude du perchlorate monohydrate du carbonato-(tétraaza-1,4,7,10 cyclododécane)cobalt(III) ($4,0 \text{ \AA}^2$), et par McFadden & McPhail (1975) dans celle du nitrate du diaquanitro(phénanthroline-1,10)cuivre(II)

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives* ($\times 10^4$, pour H $\times 10^3$)

	x	y	z
Cl	4198 (1)	1804,7 (3)	839 (1)
O	5067 (3)	1713 (1)	4980 (3)
N(1)	1725 (3)	1474 (1)	6825 (3)
N(10)	2589 (3)	235 (1)	6536 (3)
C(2)	1397 (4)	2086 (1)	6901 (4)
C(3)	9671 (4)	2236 (1)	7491 (5)
C(4)	8301 (4)	1758 (1)	8009 (4)
C(5)	7287 (4)	589 (1)	8478 (4)
C(6)	2322 (4)	20 (1)	1641 (4)
C(7)	73 (4)	803 (1)	2467 (4)
C(8)	8345 (4)	899 (1)	3132 (4)
C(9)	7059 (4)	370 (1)	3615 (4)
C(11)	863 (3)	329 (1)	7191 (3)
C(12)	427 (3)	981 (1)	7339 (3)
C(13)	8658 (4)	1113 (1)	7961 (4)
C(14)	526 (3)	169 (1)	2297 (4)
H(1)	713	361	132
H(a)	542	709	986
H(b)	477	671	109
H(2)	754	258	148
H(3)	56	233	249
H(4)	291	315	345
H(5)	394	432	379
H(6)	320	539	370
H(7)	99	615	289
H(8)	798	633	171
H(9)	579	545	93

Tableau 2. *Distances interatomiques* (Å)

N(1)—N(10)	2,74 (3)	C(2)—H(2)	1,01
N(1)—C(2)	1,33 (1)	C(3)—H(3)	0,93
C(2)—C(3)	1,38 (1)	C(4)—H(4)	0,96
C(3)—C(4)	1,37 (4)	C(5)—H(5)	0,95
C(4)—C(13)	1,40 (1)	C(6)—H(6)	0,96
C(13)—C(5)	1,43 (4)	C(7)—H(7)	0,96
C(5)—C(6)	1,34 (1)	C(8)—H(8)	0,97
C(6)—C(14)	1,44 (1)	C(9)—H(9)	1,00
C(14)—C(7)	1,41 (2)	N(1)—H(1)	0,93
C(7)—C(8)	1,37 (1)	O—H(a)	0,82
C(8)—C(9)	1,40 (4)	O—H(b)	0,82
C(9)—N(10)	1,32 (1)	O...H(1)	1,91
N(10)—C(11)	1,36 (1)	O—N(1)	2,74
C(11)—C(12)	1,44 (2)	O—Cl	3,12 (1)
C(12)—C(13)	1,40 (1)	O—Cl'	3,15 (3)
C(11)—C(14)	1,40 (4)	H(a)...Cl'	2,35
C(12)—N(1)	1,36 (4)	H(b)...Cl	2,32

(5,0 Å²). L'affinement dans lequel sont intervenus tous les atomes conduit à la valeur finale $R = 0,038$. Les valeurs des coordonnées atomiques relatives sont rassemblées dans le Tableau 1.* Le Tableau 2 contient

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32504: 15 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.

Tableau 3. *Angles interatomiques* (°)

N(1)—C(2)—C(3)	120 (2)	C(9)—N(10)—C(11)	118 (2)
C(2)—C(3)—C(4)	120 (1)	N(10)—C(11)—C(14)	124 (1)
C(3)—C(4)—C(13)	120 (1)	C(12)—N(1)—C(2)	123 (1)
C(4)—C(13)—C(12)	118 (2)	N(1)—C(12)—C(11)	120 (1)
C(13)—C(12)—N(1)	119 (1)	C(12)—C(11)—N(10)	118 (2)
C(12)—C(13)—C(5)	119 (1)	N(1)—O—Cl	109 (1)
C(13)—C(5)—C(6)	121 (1)	N(1)—O—Cl'	97 (2)
C(5)—C(6)—C(14)	121 (2)	Cl—O—Cl'	99 (1)
C(6)—C(14)—C(11)	120 (1)	H(1)...O—H(a)	124
C(14)—C(11)—C(12)	118 (1)	H(1)...O—H(b)	105
C(11)—C(12)—C(13)	121 (2)	H(a)—O—H(b)	102
C(11)—C(14)—C(7)	117 (1)	O—H(a)...Cl'	168
C(14)—C(7)—C(8)	119 (2)	O—H(b)...Cl	173
C(7)—C(8)—C(9)	120 (1)	N(1)—H(1)...O	147
C(8)—C(9)—N(10)	124 (1)		

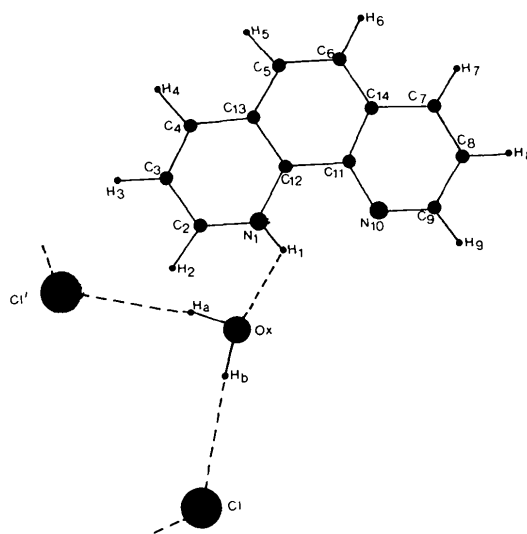


Fig. 1. La numérotation atomique.

les principales distances interatomiques et le Tableau 3 les angles que font entre elles les liaisons issues d'un même atome. La numérotation utilisée pour distinguer les atomes de même nature est indiquée sur la Fig. 1.

Description de la structure

La Fig. 2 représente la projection de la structure sur la face (001). L'unité asymétrique contient un atome de chlore, un atome d'oxygène, deux atomes d'azote, douze atomes de carbone et onze atomes d'hydrogène. La formule globale de la combinaison peut donc s'écrire $C_{12}N_2OH_{11}Cl$ ou $C_{12}N_2H_8 \cdot HCl \cdot H_2O$ ou mieux $(C_{12}N_2H_9)^+Cl^- \cdot H_2O$.

La cohésion entre les groupements phénanthroline est assurée par trois liaisons hydrogène, soit deux liaisons $O—H...Cl$ et une liaison $N—H...O$. Les molécules d'eau et les ions Cl^- servent, comme le

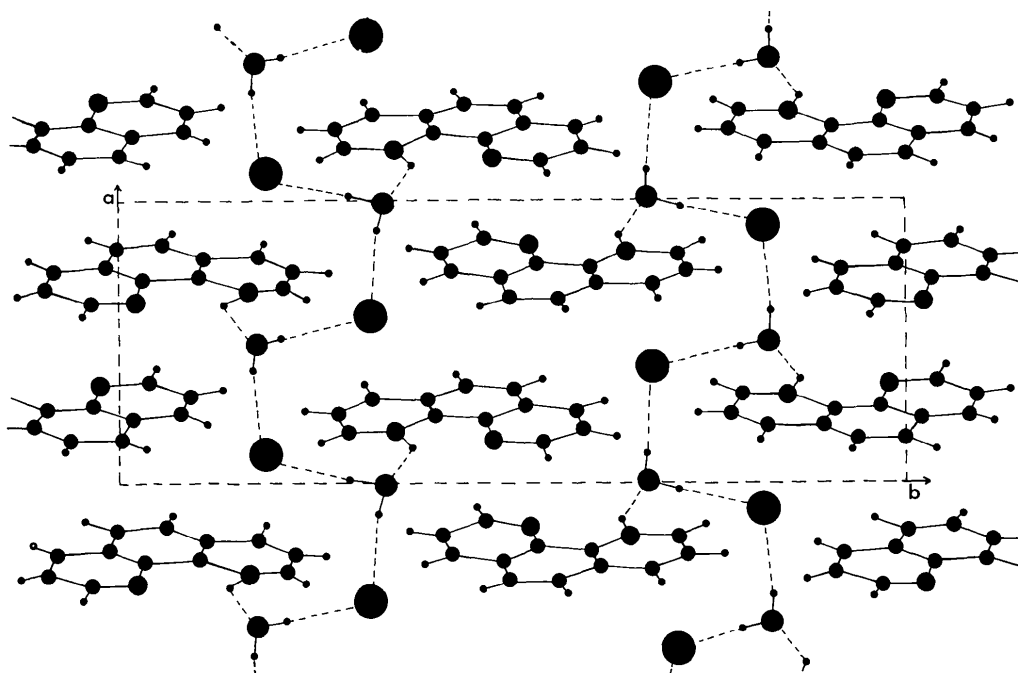


Fig. 2. La projection de la structure sur la face (001).

montre la Fig. 2, de relais entre ces groupements. Les deux distances $H\cdots Cl$ et la distance $H\cdots O$ mesurent respectivement 2,32 (1), 2,35 (1) et 1,91 (3) Å. Elles sont donc inférieures aux limites couramment admises au-dessous desquelles de telles liaisons peuvent s'établir, soit, selon Van Meerssche & Féneau-Dupont (1973), 2,8 Å dans le cas d'une liaison $H\cdots Cl$ et 2,4 Å dans celui d'une liaison $H\cdots O$. La chaleur molaire de déshydratation, mesurée à l'aide de l'Analyseur Dupont 990, est voisine de 16 kcal mol⁻¹ et peut correspondre à la présence de trois liaisons hydrogène. Les distances interatomiques et les angles des liaisons observés dans le noyau phénanthroline ne sont pas significativement différents de ceux cités dans la littérature à propos d'autres composés contenant le même groupement (Watson, Williams & Stemple, 1972; Frenz & Ibers, 1972; Raston & White, 1976). En ce qui concerne la molécule d'eau, l'angle $H(a)-O-H(b)$ mesure 102°. Il est donc compris entre les valeurs extrêmes trouvées par Albertsson & Elding (1976), lors de l'étude du nonahydrate du trisodium tris(oxydiacétato)cérate(III) par diffraction de neutrons, soit 99 et 109°. Par contre, les longueurs des liaisons O—H (0,82 Å) sont légèrement inférieures à la distance la plus courte (0,84 Å) observée par ces mêmes auteurs.

Bromhydrate d'*o*-phénanthroline

Le bromhydrate d'*o*-phénanthroline a été préparé à la température ambiante par action de l'acide bromhydri-

que en excès sur l'*o*-phénanthroline. Des monocristaux ont été obtenus dans le mélange éthanol (95%)—eau (5%). Ce composé est isotype du chlorhydrate, et sa maille a pour dimensions: $a = 7,294$ (4), $b = 21,20$ (1), $c = 7,475$ (4) Å, $\gamma = 96,19$ (5)°. L'étude d'un monocristal, dans les conditions déjà indiquées, a permis, à la précision de $R = 0,046$, de vérifier que le remplacement du chlore par le brome ne modifie pas sensiblement les coordonnées atomiques et par suite, les distances interatomiques et les angles des liaisons. Tout au plus, peut-on signaler de légères différences dans les distances oxygène—halogène, 3,26 et 3,31 Å dans le cas de O—Br, au lieu de 3,13 et 3,15 dans le cas de O—Cl, et dans l'angle $H(a)-O-H(b)$ de la molécule d'eau, 109 au lieu de 102°: si l'on tient compte des incertitudes dont sont entachées ces deux valeurs, on ne peut attribuer de signification physique à leur différence.

Références

- ALBERTSSON, J. & ELIDING, I. (1976). *Acta Cryst.* B32, 3066–3077.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 FRENZ, B. A. & IBERS, J. A. (1972). *Inorg. Chem.* 11 (5), 1109–1116.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 71–98, 148–150. Birmingham: Kynoch Press.
 LOEHLIN, J. H. & FLEISCHER, E. B. (1976). *Acta Cryst.* B32, 3063–3066.

McFADDEN, D. L. & McPHAIL, A. T. (1975). *J. Chem. Soc. Dalton*, **20**, 1993–1998.
 RASTON, C. L. & WHITE, A. H. (1976). *Aust. J. Chem.* **29**, 739–742.
 THEVENET, G., TOFFOLI, P., CÉOLIN, R. & RODIER, N. (1976). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **283**, 671–673.

VAN MEERSSCHE, M. & FÉNEAU-DUPONT, J. (1973). *Introduction à la Cristallographie et à la Chimie Structurale*. Louvain: Vander.
 WATSON, W. H., WILLIAMS, R. J. & STEMPEL, N. R. (1972). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 501–508.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2529–2533

Structure Cristalline de l'Hexamétaphosphate de Chrome: $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$

PAR M. BAGIEU-BEUCHER ET J. C. GUITEL

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble Cédex, France

(Reçu le 21 janvier 1977, accepté le 7 février 1977)

Chromium hexametaphosphate is monoclinic, $P2_1/a$, with $a = 8.311(4)$, $b = 15.221(8)$, $c = 6.220(3)$ Å, $\beta = 105.85(5)^\circ$ and $Z = 2$. The crystal structure has been solved from 935 independent reflexions collected with an automatic diffractometer (Mo $K\beta$ radiation). The final R value is 0.046. The P_6O_{18} ring anion is centrosymmetric with a pseudo mirror plane. These rings are interconnected by CrO_6 octahedra with a mean Cr—O distance of 1.965 Å. CrO_6 octahedra do not share O atoms. The shortest Cr—Cr distance is 5.05 Å.

Introduction

Les cristaux de $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ ont été obtenus pour la première fois par Rémy & Boullé (1964, 1972) au cours d'une étude systématique des phosphates de chrome. Ces auteurs ont ainsi mis en évidence six variétés cristallines correspondant à la formule de base $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$. D'Yvoire (1962), en effectuant une étude analogue sur les sels d'aluminium et de fer isotypes, avait distingué ces différentes formes $M^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ par les lettres *A*, *B*, *C*, *D*, *E* et *F*. Parmi ces composés, deux ont une structure connue. Il s'agit, d'une part du tétramétaphosphate cubique $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$, dite variété *A*, dont le modèle structural a été construit par Pauling & Sherman (1937); d'autre part, du polyphosphate $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, dite variété *C*, récemment établie par van der Meer (1976). De la variété *E* seules les caractéristiques cristallines de la maille hexagonale sont connues. Les variétés *D* et *F*, préparées seulement sous forme de poudres, n'ont pas fait l'objet d'une étude cristallographique approfondie.

L'analyse chromatographique réalisée sur les sels de fer isotypes avait révélé pour toutes les variétés sauf *A* des chaînes infinies d'anions phosphoriques. L'établissement de la structure cristalline de la forme $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ *B* a démenti en partie ces résultats, car il s'agit en fait de l'hexamétaphosphate de chrome $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$. Ce composé est le troisième exemple d'hexamétaphosphate, le premier étant le sel de sodium hexahydraté $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, étudié par Jost (1965),

le second étant l'hexamétaphosphate de cuivre–lithium $\text{Cu}_2\text{Li}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$, étudié par Laügt & Durif (1974).

Etude cristallographique

Préparation de monocristaux de $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$

Des cristaux de qualité convenable pour une étude structurale ont été obtenus en chauffant, dans un creuset de platine, un mélange d'oxyde Cr_2O_3 et d'acide H_3PO_4 en excès, dans la proportion molaire de 1 pour 13. La calcination à 450°C a conduit au bout de deux jours à la cristallisation de prismes trapus à section losangique dont les angles sont voisins de 60° et 120° .

Paramètres de maille

L'étude des cristaux par la méthode de Weissenberg montre que la maille élémentaire est monoclinique et que les réflexions observées obéissent aux règles du groupe d'espace $P2_1/a$.

Le diagramme de poudre, réalisé sur chambre à focalisation à la longueur d'onde du fer, a permis d'affiner les paramètres de maille, le silicium étant utilisé comme étalon. Nous avons procédé de la même façon pour déterminer la maille du polyphosphate $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ *C*. Les résultats sont donnés dans le Tableau 1, qui rassemble les caractéristiques cristallines des