

Structure du Complexe Actif Hydraté (+)-Cr(en)₃Cl₃·2H₂O. Etude de la Configuration Absolue et du Désordre Conformationnel

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

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 28 février 1977, accepté le 18 mars 1977)

The crystal structure of (+)-Cr(en)₃Cl₃·2H₂O has been determined by three-dimensional X-ray analysis. It is monoclinic with space group $P2_1$. Lattice constants are $a = 15.083$ (5), $b = 11.137$ (6), $c = 11.078$ (8) Å and $\beta = 109.36$ (5)°, with four formula units in the unit cell. The final R index is 0.080 for 4022 reflexions. The structure consists of octahedral [(+)-Cr(en)₃]³⁺ cations and Cl⁻ anions linked by hydrogen bonds. Water of crystallization participates in some of these bonds. There are two crystallographically independent [(+)-Cr(en)₃]³⁺ cations in the complex. For one, the absolute configuration is $A(\lambda\delta\delta)$; for the other, one of the three chelated ethylenediamine rings has a disordered conformation and the absolute configuration is $A[\lambda\delta(60\% \delta, 40\% \lambda)]$.

Introduction

L'isomorphisme existant entre les complexes éthylène-diamine de métaux de transition $[M^{III}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}^{3+}, \text{Cr}^{3+} \dots$) se limite aux complexes racémiques. Les composés actifs sont, en effet, de symétries différentes: (+)-Co(en)₃Cl₃·H₂O est quadratique (Iwata, Nakatsu & Saito, 1969) tandis que (+)-Cr(en)₃Cl₃·2H₂O est monoclinique (Whuler, Brouty, Spinat & Herpin, 1975a).

La détermination de la structure cristalline et de la configuration absolue de (+)-Cr(en)₃Cl₃·2H₂O permet d'étudier la conformation de l'ion complexe et la cohésion intermoléculaire dans le cas d'une symétrie plus basse.

Etude expérimentale

L'étude préliminaire menée sur ce composé (Whuler *et al.*, 1975a) a permis de déterminer les données physiques et cristallographiques suivantes: (+)-Cr(en)₃Cl₃·2H₂O; masse moléculaire 374,69; $d_c = 1,417$ g cm⁻³; pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +103^\circ$, $[M]_D = +386^\circ$; système monoclinique, groupe spatial $P2_1$ ($0k0$ pour $k = 2n$); $a = 15,083$ (5), $b = 11,137$ (6), $c = 11,078$ (8) Å, $\beta = 109,36$ (5)°, $V = 1755$ (1) Å³, $Z = 4$, $F(000) = 394$.

L'enregistrement des intensités diffractées est effectué sur un diffractomètre quatre cercles Philips PW1100, en utilisant un cristal parallélépipédique (0,26 × 0,32 × 0,14 mm). Toutes les réflexions du type hkl et $\bar{h}\bar{k}l$ sont mesurées pour $4^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, par intégration en ω , avec la radiation Mo $K\alpha$ (monochromateur graphite). La mesure des intensités de trois raies de référence permet de vérifier la stabilité des comptages,

toutes les 96 réflexions. La détermination des fonds continus est réalisée à partir d'une courbe d'étalonnage en fonction de θ .

Les intensités sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. La mesure d'un certain nombre de réflexions homologues permet de vérifier que des corrections d'absorption ne sont pas nécessaires ($\mu_{\text{Mo}} = 11,4$ cm⁻¹). Sur 5260 réflexions indépendantes mesurées, 4022, telles que $I > 2\sigma(I)$, sont considérées comme significatives [$\sigma(I)$ est l'écart-type sur l'intensité, déterminé à partir de l'erreur sur les comptages et du facteur de stabilisation de l'appareil].

Détermination de la structure

Compte-tenu de l'existence de quatre groupements formulaires et du groupe de symétrie $P2_1$, la maille comprend deux ions complexes [(+)-Cr(en)₃]³⁺, six atomes de chlore et quatre molécules d'eau indépendants.

Les facteurs de diffusion utilisés sont calculés à partir des tables de coefficients déterminés par Cromer & Mann (1968) en tenant compte de la dispersion anormale pour les atomes de chrome et de chlore (Cromer & Liberman, 1970). Les affinements sont réalisés à l'aide du programme *AFFINE*, basé sur la méthode des moindres carrés en matrice complète, dérivé de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962).

La structure est déterminée par méthodes directes en utilisant le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). La séquence la plus probable (COMBINEDFOM = 2,26, ABSFOM = 1,067, PSIZERO = $0,806 \times 10^3$), obtenue à partir de trois phases et de 499 facteurs de structure normalisés de modules supérieurs à 1, permet de positionner les deux

atomes de chrome indépendants, quatre azote et deux carbone de chaque ion complexe, ainsi que quatre atomes de chlore. Des sections de Fourier et de série différence permettent de résoudre complètement les deux ions complexes et de déterminer les positions des deux derniers chlore et de quatre atomes d'oxygène [O(1), O(2), O(3) et O(4)].

L'affinement des positions et facteurs d'agitation thermique de ces 36 atomes conduit à $R = 0,17$ en isotrope et $R = 0,11$ en anisotrope, pour 4022 réflexions.

Plusieurs anomalies apparaissent dans ce dernier affinement, ainsi que sur les sections de série-différence correspondantes: l'oxygène O(4) possède une agitation thermique anormalement élevée et se caractérise par un déficit de densité électronique: il semble donc que le site O(4) soit partiellement occupé. Ce phénomène est très fréquent pour ce type de composé: (\pm)-Co(en)₃Cl₃·2,8H₂O, (\pm)-Cr(en)₃Cl₃·3H₂O... etc. (Whuler *et al.*, 1975b).

Par ailleurs, les sections de série-différence présentent un résidu de densité électronique pouvant correspondre à un autre site oxygène partiellement occupé [O(5)].

Un atome d'oxygène se répartit donc entre deux sites O(4) et O(5): un affinement de leur multiplicité et de leurs coefficients d'agitation thermique anisotrope montre que les taux d'occupation respectifs sont 60% pour O(4) et 40% pour O(5) ($\pm 5\%$).

L'un des ligands du cation complexe Cr(1) [N(15)-C(15)-C(16)-N(16)] possède une agitation thermique double de celles des autres atomes de carbone et d'azote; les distances N-C deviennent dissymétriques après affinement (1,73 et 1,25 Å) tandis que la distance C-C diminue (1,35 Å). Sa conformation est à peu près intermédiaire entre les deux formes *LEL* et *OB* possibles pour un ligand éthylènediamine [*LEL*: liaison C-C sensiblement parallèle au pseudo-axe A_3 de l'octaèdre; *OB*: liaison C-C sensiblement perpendiculaire au pseudo-axe A_3 de l'octaèdre] (Corey &

Tableau 1. Positions atomiques ($\times 10^4$) de (+)-Cr(en)₃Cl₃·2H₂O

	m	x	y	z	B_{moyen}
Cr(1)	1,00	5929 (1)	7070 (0)	2324 (1)	2,5
N(11)	1,00	5411 (7)	5322 (10)	1803 (9)	3,5
N(12)	1,00	6456 (7)	6207 (9)	4110 (9)	3,1
N(13)	1,00	5458 (7)	7697 (9)	466 (8)	2,9
N(14)	1,00	7121 (6)	6709 (8)	1874 (9)	3,0
N(15)	1,00	4742 (9)	7626 (16)	2627 (10)	6,9
N(16)	1,00	6401 (11)	8675 (12)	3099 (10)	5,8
C(11)	1,00	5877 (9)	4425 (12)	2814 (11)	4,0
C(12)	1,00	6025 (8)	5039 (13)	4084 (11)	3,9
C(13)	1,00	6125 (8)	7373 (11)	-215 (10)	3,0
C(14)	1,00	7101 (8)	7411 (11)	721 (12)	3,4
C(15 LEL)	0,60	4853 (20)	8976 (25)	2980 (23)	4,1
C(15 OB)	0,40	4950 (25)	8580 (27)	3540 (26)	5,0
C(16 LEL)	0,60	5828 (21)	9249 (24)	3751 (22)	3,7
C(16 OB)	0,40	5581 (24)	9401 (26)	3151 (23)	5,2
Cr(2)	1,00	749 (1)	6977 (2)	7761 (2)	2,6
N(21)	1,00	1928 (6)	7477 (9)	7335 (9)	2,9
N(22)	1,00	399 (6)	6194 (9)	5963 (9)	3,4
N(23)	1,00	1299 (7)	7641 (11)	9586 (11)	4,4
N(24)	1,00	1394 (6)	5408 (9)	8679 (11)	3,8
N(25)	1,00	29 (7)	8527 (10)	7062 (11)	3,6
N(26)	1,00	-531 (7)	6463 (12)	8001 (12)	4,8
C(21)	1,00	1984 (8)	6808 (13)	6209 (11)	3,8
C(22)	1,00	990 (10)	6685 (13)	5276 (13)	4,0
C(23)	1,00	1905 (9)	6732 (14)	10464 (13)	4,2
C(24)	1,00	1546 (9)	5545 (14)	10099 (15)	4,9
C(25)	1,00	-864 (10)	8543 (18)	7401 (15)	5,3
C(26)	1,00	-1268 (9)	7358 (16)	7272 (17)	5,5
Cl(1)	1,00	8747 (3)	8458 (4)	3985 (4)	4,3
Cl(2)	1,00	3365 (2)	9088 (3)	9879 (3)	3,3
Cl(3)	1,00	8425 (2)	4944 (3)	4359 (3)	3,8
Cl(4)	1,00	3746 (2)	5684 (3)	9061 (3)	3,6
Cl(5)	1,00	6505 (4)	9710 (6)	7286 (6)	8,7
Cl(6)	1,00	9178 (6)	5512 (8)	864 (8)	9,5
O(1)	1,00	6051 (9)	7139 (12)	6441 (9)	6,7
O(2)	1,00	7245 (9)	5369 (11)	7973 (12)	7,9
O(3)	1,00	9712 (6)	8093 (11)	757 (11)	6,6
O(4)	0,60	3757 (17)	6925 (13)	4463 (19)	8,7
O(5)	0,40	1675 (23)	8875 (28)	3049 (21)	7,0

Tableau 1 (suite)

	<i>m</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H1(N11)	1,00	4785	5303	1713
H2(N11)	1,00	5466	5091	1107
H1(N12)	1,00	7085	6095	4294
H2(N12)	1,00	6403	6681	4714
H1(N13)	1,00	4893	7413	32
H2(N13)	1,00	5393	8501	446
H1(N14)	1,00	7619	6939	2568
H2(N14)	1,00	7173	5945	1804
H1(N15LEL)	0,60	4248	7524	1914
H2(N15LEL)	0,60	4635	7206	3226
H1(N15OB)	0,40	4328	7874	1893
H2(N15OB)	0,40	4479	7021	2895
H1(N16LEL)	0,60	6963	8603	3620
H2(N16LEL)	0,60	6411	9166	2465
H1(N16OB)	0,40	6801	8601	3847
H2(N16OB)	0,40	6664	9061	2602
H1(C11)	1,00	5459	3749	2724
H2(C11)	1,00	6429	4207	2719
H1(C12)	1,00	6360	4574	4751
H2(C12)	1,00	5402	5222	4173
H1(C13)	1,00	5970	6590	-524
H2(C13)	1,00	6052	7923	-881
H1(C14)	1,00	7294	8222	916
H2(C14)	1,00	7510	7046	316
H1(C15LEL)	0,60	4454	9175	3459
H2(C15LEL)	0,60	4684	9445	2220
H1(C15OB)	0,40	4395	8988	3530
H2(C15OB)	0,40	5260	8272	4373
H1(C16LEL)	0,60	5928	10093	3806
H2(C16LEL)	0,60	5973	8925	4586
H1(C16OB)	0,40	5254	9739	2336
H2(C16OB)	0,40	5790	10028	3761
H1(N21)	1,00	1887	8272	7115
H2(N21)	1,00	2434	7391	7968
H1(N22)	1,00	487	5428	6069
H2(N22)	1,00	-195	6337	5562
H1(N23)	1,00	1584	8297	9600
H2(N23)	1,00	795	7814	9863
H1(N24)	1,00	1026	4790	8393
H2(N24)	1,00	1926	5294	8571
H1(N25)	1,00	386	9161	7259
H2(N25)	1,00	-147	8510	6154
H1(N26)	1,00	-668	5726	7830
H2(N26)	1,00	-458	6523	8888
H1(C21)	1,00	2382	7203	5809
H2(C21)	1,00	2242	6028	6476
H1(C22)	1,00	964	6197	4578
H2(C22)	1,00	755	7482	4955
H1(C23)	1,00	2497	6798	10411
H2(C23)	1,00	1902	6881	11313
H1(C24)	1,00	950	5489	10236
H2(C24)	1,00	1968	5007	10579
H1(C25)	1,00	-673	8864	8295
H2(C25)	1,00	-1301	9150	6904
H1(C26)	1,00	-1465	7085	6421
H2(C26)	1,00	-1789	7309	7593
H1(O1)	1,00	6250	6580	7000
H2(O1)	1,00	6350	7660	6850
H1(O2)	1,00	7480	5000	7550
H2(O2)	1,00	7720	5310	8700
H1(O3)	1,00	9806	7508	1170
H2(O3)	1,00	9106	8098	60
H1(O4)	0,60	3960	7500	4920
H2(O4)	0,60	3270	7030	4060
H1(O5)	0,40	1630	8910	3720
H2(O5)	0,40	2130	8440	3380

Bailar, 1959). De plus, les sections de série-différence sont très perturbées dans la zone de ce ligand. Il semble donc que le ligand N(15)-C(15)-C(16)-N(16) possède un désordre de conformation, résultant de la coexistence des deux formes *LEL* et *OB*. Un tel phénomène a déjà été mis en évidence au cours de l'étude du complexe $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ (Brouty, Spinat, Whuler & Herpin, 1977) et signalé dans des composés biséthylènediamine (Baggio & Becka, 1969; Kanazawa & Matsumoto, 1976).

Le désordre conformationnel est résolu en calculant les positions approchées des atomes de carbone dans leurs deux conformations possibles *LEL* et *OB*. Un nouvel affinement est alors effectué, en introduisant les atomes lourds déterminés précédemment, avec une agitation thermique anisotrope, les atomes C(15LEL), C(16LEL) et C(15OB), C(16OB) affectés d'un taux d'occupation de 50% et d'une agitation thermique isotrope ($B = 4 \text{ \AA}^2$), les hydrogène des ligands non désordonnés, positionnés à partir des sections de série-différence.

Les multiplicités des atomes de carbone conformères et leur facteur d'agitation thermique isotrope sont affinés ($R = 0,09$): la solution définitive conduit à 60% de conformation *LEL* et 40% de conformation *OB* pour le ligand désordonné (erreur <5%). Les facteurs de Debye sont alors du même ordre de grandeur que ceux des autres carbone. Les positions des hydrogène de ce ligand sont calculées à l'aide du programme *FINDH* (Raymond, Corfield & Ibers, 1968a), celles des hydrogène des molécules d'eau sont déterminées par sections de série-différence.

Un dernier affinement des coordonnées puis des coefficients d'agitation thermique anisotrope de l'ensemble des atomes, sauf les hydrogène, est effectué et conduit à $R = 0,080$ pour 4022 réflexions.

Des sections de série-différence montrent alors qu'aucun résidu ou déficit de densité électronique n'est supérieur à 0,4 e.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs de multiplicité sont regroupées dans le Tableau 1.*

Configuration absolue

La configuration absolue de $(+)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est déterminée par la méthode de Bijvoet en utilisant la radiation $\text{Cu } K\alpha$ (Bijvoet, Peerdeman & van Bommel, 1951). Les facteurs de structure de 19 paires de

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et les amplitudes le long des trois axes principaux des ellipsoïdes de vibration (r.m.s.), pour les atomes autres que les hydrogène, ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32599: 20 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 2. *Inégalités entre paires de réflexions de Bijvoet*

<i>hkl</i>	F_c		$ ΔF_c (\%)$	F_o	
	<i>hkl</i>	<i>h$\bar{k}l$</i>		<i>hkl</i>	<i>h$\bar{k}l$</i>
2 2 0	66,7	> 59,0	12	102 (2)	> 90 (1)
4 3 0	35,9	> 29,3	16	63 (2)	> 52 (1)
5 5 0	41,6	< 45,2	11	64 (2)	< 70 (1)
3 2 1	75,7	< 93,3	18	130 (5)	< 159 (5)
4 4 1	35,1	< 39,1	10	61 (2)	< 67 (1)
4 5 1	43,0	< 48,6	12	69 (2)	< 78 (1)
4 2 2	41,6	> 37,6	10	60 (2)	> 55 (1)
0 2 2	52,1	> 40,5	20	86 (4)	> 70 (4)
9 4 2	42,8	< 49,9	12	66 (3)	< 76 (3)
3 4 2	59,6	> 52,9	12	90 (3)	> 81 (2)
2 4 2	40,6	< 45,5	11	65 (2)	< 73 (2)
4 3 3	43,3	> 36,3	19	56 (2)	> 46 (1)
1 3 3	64,1	> 56,0	14	98 (4)	> 85 (3)
0 6 3	36,6	< 40,7	10	55 (2)	< 62 (2)
4 5 4	40,3	< 46,2	13	56 (2)	< 71 (2)
1 1 5	61,5	> 55,9	10	78 (1)	> 70 (3)
2 5 5	44,6	> 39,8	12	58 (2)	> 50 (2)
3 2 6	38,6	< 45,1	15	52 (1)	< 61 (1)
3 4 7	34,3	< 38,0	10	48 (1)	< 54 (1)

réflexions *hkl* et *h $\bar{k}l$* (telles que $[|F_c(hkl)| - |F_c(h\bar{k}l)|] \times \{ \frac{1}{2} [|F_c(hkl)| + |F_c(h\bar{k}l)|] \}^{-1} \geq 10\%$) sont calculés, en introduisant la partie imaginaire de la dispersion anormale du chrome ($\Delta f''_{Cu} = 2,59$) et du chlore ($\Delta f''_{Cl} = 0,72$), à partir des coordonnées atomiques (Tableau 1) décrivant des ions [(+)-Cr(en)₃]³⁺ de configuration droite (sens trigonométrique).

La comparaison des inégalités entre facteurs de structure observés et calculés des réflexions *hkl* et *h $\bar{k}l$* (Tableau 2) confirme la configuration *A* des ions [(+)-Cr(en)₃]³⁺ indépendants [Cr(1) et Cr(2)], la cohésion résultats précédemment obtenus par analyse du dichroïsme circulaire (McCaffery, Mason & Ballard, 1965) et par étude de la formation de racémiques actifs (Delepine, 1934; Andersen, Galsbøl & Harnung, 1969).

Description de la structure

Les distances interatomiques et les angles de valence sont calculés par *AFFINE* et par *ORTEP* (Johnson, 1965). Les écarts-type sont estimés à partir de la matrice de corrélation fournie au cours du dernier affinement.

La structure se compose de deux cations [(+)-Cr(en)₃]³⁺ indépendants [Cr(1) et Cr(2)], la cohésion étant assurée par les atomes de chlore et les molécules d'eau.

Cations [(+)-Cr(en)₃]³⁺

Dans les deux cations complexes, l'atome de chrome est entouré octaédriquement de six atomes d'azote

indépendants: les deux octaèdres ne présentent donc qu'un pseudo-axe *A*₃.

Les distances Cr–N (2,061 et 2,074 Å en moyenne) sont en bon accord avec celles déjà publiées; il en est de même pour les liaisons N–C et C–C, bien que celles du ligand désordonné soient déterminées avec moins de précision (Tableau 3). Les valeurs moyennes des liaisons N–H et C–H sont respectivement égales à 0,89 et 0,96 Å; les angles Cr–N–H, C–N–H, N–C–H et C–C–H sont tous compris entre 104 et 117° (valeur moyenne 109,8°) (Tableau 3).

La Fig. 1 permet de comparer les distorsions existant dans les deux cations Cr(1) et Cr(2). Les rotations entre les deux triangles de base définissant les octaèdres sont 8,1° [Cr(1)] et 7,4° [Cr(2)], donc plus importantes que celle de (±)-Cr(en)₃Cl₃·3H₂O (6,5°) (Whuler *et al.*, 1975b). Ces deux mêmes triangles de base ne sont pas parallèles: ils font un angle de 0,65° pour l'octaèdre Cr(1) et 1,43° pour Cr(2). Les distorsions rencontrées dans ce composé monoclinique sont donc plus importantes que celles des complexes trigonaux précédemment étudiés.

Le Tableau 4 donne, pour chaque ion complexe, les écarts à la planéité des cycles chélatés et met en évidence la conformation de chaque ligand éthylène-diamine. Le cation Cr(1) possède deux ligands respectivement *OB* et *LEL*, le troisième étant désordonné: sa configuration est donc $A[\lambda\delta(60\% \delta, 40\% \lambda)]$. Le cation Cr(2) comporte un ligand *OB* et deux ligands *LEL*: sa configuration s'écrit donc $A(\lambda\delta\delta)$. Ces ions complexes [(+)-Cr(en)₃]³⁺ sont représentés par *ORTEP* (Johnson, 1965) sur la Fig. 2.

Tableau 3. *Distances (Å) et angles (°) de liaison dans les cations complexes*

	Cation Cr (1)	Cation Cr(2)
Cr–N(1)	2,106 (8)	2,061 (7)
Cr–N(2)	2,104 (8)	2,077 (7)
Cr–N(3)	2,064 (8)	2,051 (9)
Cr–N(4)	2,057 (8)	2,093 (8)
Cr–N(5)	2,025 (9)	2,050 (8)
Cr–N(6)	2,009 (9)	2,113 (9)
Moyenne	2,061	2,074
N(1)–C(1)	1,49 (1)	1,48 (1)
N(2)–C(2)	1,45 (1)	1,46 (1)
N(3)–C(3)	1,49 (1)	1,49 (1)
N(4)–C(4)	1,49 (1)	1,52 (1)
N(5)–C(5LEL)	1,55 (2)	1,51 (1)
N(5)–C(5OB)	1,43 (2)	
N(6)–C(6LEL)	1,45 (2)	1,51 (1)
N(6)–C(6OB)	1,49 (2)	
Moyenne	1,48	1,49
C(1)–C(2)	1,51 (1)	1,52 (1)
C(3)–C(4)	1,49 (1)	1,44 (2)
C(5LEL)–C(6LEL)	1,47 (2)	1,44 (2)
C(5OB)–C(6OB)	1,48 (2)	
Moyenne	1,49	1,47

Tableau 3 (suite)

N(1)-Cr-N(2)	80,0 (4)	81,9 (5)	[H1(C6)-C(6)-H2(C6)]LEL	109	109
N(3)-Cr-N(4)	82,2 (4)	81,4 (5)	[H1(C6)-C(6)-H2(C6)]OB	109	
N(5)-Cr-N(6)	82,2 (6)	83,3 (5)			
Cr-N(1)-C(1)	111,9 (8)	110,6 (8)	Cr-N(1)-H1(N1)	109	109
Cr-N(2)-C(2)	111,4 (8)	109,7 (8)	Cr-N(1)-H2(N1)	112	113
Cr-N(3)-C(3)	110,9 (8)	111,1 (9)	Cr-N(2)-H1(N2)	108	108
Cr-N(4)-C(4)	109,5 (8)	107,8 (8)	Cr-N(2)-H2(N2)	110	108
Cr-N(5)-C(5LEL)	108 (2)	108,7 (8)	Cr-N(3)-H1(N3)	112	112
Cr-N(5)-C(5OB)	110 (2)		Cr-N(3)-H2(N3)	111	107
Cr-N(6)-C(6LEL)	115 (2)	107,1 (9)	Cr-N(4)-H1(N4)	106	110
Cr-N(6)-C(6OB)	109 (2)		Cr-N(4)-H2(N4)	109	111
N(1)-C(1)-C(2)	106,4 (9)	107,5 (9)	Cr-N(5)-H1(N5LEL)	110	112
N(2)-C(2)-C(1)	110,6 (9)	108,4 (9)	Cr-N(5)-H2(N5LEL)	111	108
N(3)-C(3)-C(4)	108,5 (9)	110,5 (9)	Cr-N(5)-H1(N5OB)	110	
N(4)-C(4)-C(3)	108,4 (9)	107,3 (9)	Cr-N(5)-H2(N5OB)	110	
[N(5)-C(5)-C(6)]LEL	111 (3)	110,2 (9)	Cr-N(6)-H1(N6LEL)	110	113
[N(5)-C(5)-C(6)]OB	106 (3)		Cr-N(6)-H2(N6LEL)	108	108
[N(6)-C(6)-C(5)]LEL	106 (3)	109,8 (9)	Cr-N(6)-H1(N6OB)	111	
[N(6)-C(6)-C(5)]OB	107 (3)		Cr-N(6)-H2(N6OB)	109	
N(1)-H1(N1)	0,92	0,91	C(1)-N(1)-H1(N1)	106	106
N(1)-H2(N1)	0,84	0,85	C(1)-N(1)-H2(N1)	109	110
N(2)-H1(N2)	0,91	0,87	C(2)-N(2)-H1(N2)	108	110
N(2)-H2(N2)	0,88	0,87	C(2)-N(2)-H2(N2)	114	111
N(3)-H1(N3)	0,89	0,85	C(3)-N(3)-H1(N3)	109	112
N(3)-H2(N3)	0,90	0,93	C(3)-N(3)-H2(N3)	108	108
N(4)-H1(N4)	0,92	0,87	C(4)-N(4)-H1(N4)	110	108
N(4)-H2(N4)	0,86	0,86	C(4)-N(4)-H2(N4)	115	109
N(5)-H1(N5LEL)	0,89	0,87	[C(5)-N(5)-H1(N5)]LEL	110	117
N(5)-H2(N5LEL)	0,87	0,95	[C(5)-N(5)-H2(N5)]LEL	111	108
N(5)-H1(N5OB)	0,89		[C(5)-N(5)-H1(N5)]OB	110	
N(5)-H2(N5OB)	0,88		[C(5)-N(5)-H2(N5)]OB	110	
N(6)-H1(N6LEL)	0,86	0,85	[C(6)-N(6)-H1(N6)]LEL	109	116
N(6)-H2(N6LEL)	0,89	0,95	[C(6)-N(6)-H2(N6)]LEL	110	109
N(6)-H1(N6OB)	0,85		[C(6)-N(6)-H1(N6)]OB	110	
N(6)-H2(N6OB)	0,89		[C(6)-N(6)-H2(N6)]OB	108	
Moyenne	0,88	0,89			
C(1)-H1(C1)	0,97	0,96	N(1)-C(1)-H1(C1)	108	112
C(1)-H2(C1)	0,91	0,96	N(1)-C(1)-H2(C1)	108	109
C(2)-H1(C2)	0,91	0,94	N(2)-C(2)-H1(C2)	112	110
C(2)-H2(C2)	1,00	0,98	N(2)-C(2)-H2(C2)	104	109
C(3)-H1(C3)	0,94	0,92	N(3)-C(3)-H1(C3)	106	108
C(3)-H2(C3)	0,94	0,96	N(3)-C(3)-H2(C3)	108	109
C(4)-H1(C4)	0,95	0,96	N(4)-C(4)-H1(C4)	113	109
C(4)-H2(C4)	0,96	0,91	N(4)-C(4)-H2(C4)	110	112
C(5)-H1(C5LEL)	0,95	1,00	[N(5)-C(5)-H1(C5)]LEL	109	105
C(5)-H2(C5LEL)	0,95	0,98	[N(5)-C(5)-H2(C5)]LEL	109	111
C(5)-H1(C5OB)	0,95		[N(5)-C(5)-H1(C5)]OB	111	
C(5)-H2(C5OB)	0,95		[N(5)-C(5)-H2(C5)]OB	110	
C(6)-H1(C6LEL)	0,95	0,94	[N(6)-C(6)-H1(C6)]LEL	110	108
C(6)-H2(C6LEL)	0,95	0,97	[N(6)-C(6)-H2(C6)]LEL	111	105
C(6)-H1(C6OB)	0,95		[N(6)-C(6)-H1(C6)]OB	110	
C(6)-H2(C6OB)	0,95		[N(6)-C(6)-H2(C6)]OB	110	
Moyenne	0,95	0,96			
H1(N1)-N(1)-H2(N1)	108	107	C(1)-C(2)-H1(C2)	112	112
H1(N2)-N(2)-H2(N2)	105	109	C(1)-C(2)-H2(C2)	109	109
H1(N3)-N(3)-H2(N3)	105	106	C(2)-C(1)-H1(C1)	110	111
H1(N4)-N(4)-H2(N4)	106	110	C(2)-C(1)-H2(C1)	112	110
[H1(N5)-N(5)-H2(N5)]LEL	107	102	C(3)-C(4)-H1(C4)	110	108
[H1(N5)-N(5)-H2(N5)]OB	107		C(3)-C(4)-H2(C4)	108	108
[H1(N6)-N(6)-H2(N6)]LEL	108	104	C(4)-C(3)-H1(C3)	110	110
[H1(N6)-N(6)-H2(N6)]OB	109		C(4)-C(3)-H2(C3)	111	108
H1(C1)-C(1)-H2(C1)	112	108	[C(5)-C(6)-H1(C6)]LEL	110	112
H1(C2)-C(2)-H2(C2)	109	108	[C(5)-C(6)-H2(C6)]LEL	110	112
H1(C3)-C(3)-H2(C3)	112	112	[C(5)-C(6)-H1(C6)]OB	110	
H1(C4)-C(4)-H2(C4)	108	112	[C(5)-C(6)-H2(C6)]OB	110	
[H1(C5)-C(5)-H2(C5)]LEL	109	104	[C(6)-C(5)-H1(C5)]LEL	109	113
[H1(C5)-C(5)-H2(C5)]OB	109		[C(6)-C(5)-H2(C5)]LEL	110	113
			[C(6)-C(5)-H1(C5)]OB	110	
			[C(6)-C(5)-H2(C5)]OB	110	

Ce composé est le premier exemple de chlorure de métal(III) triéthylènediamine dont les ions complexes ne possèdent pas la conformation 'lel-lel-lel' qui est énergétiquement la plus stable à l'état libre (Corey &

Bailar, 1959): les complexes racémiques et racémiques actifs, trigonaux, sont tous 'lel-lel-lel' (Whuler *et al.*, 1975b, 1976), de même que (+)-Co(en)₃Cl₃·H₂O quadratique (Iwata *et al.*, 1969). Par contre, ce phénomène a déjà été mis en évidence dans d'autres complexes triéthylènediamine: $\Lambda(\delta\delta\lambda)$ et $\Lambda(\lambda\lambda\delta)$ dans [Cr(en)₃][Ni(CN)₅].1,5H₂O, $\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$ dans [Cr(en)₃]-[Co(CN)₆].6H₂O (Raymond, Corfield & Ibers, 1968a,b).

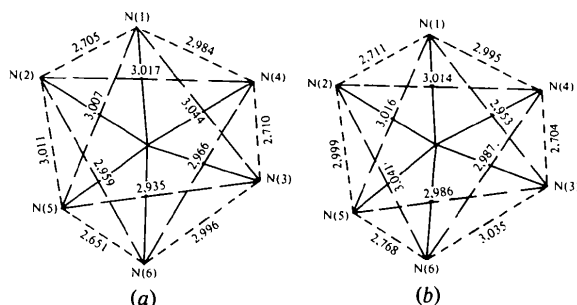


Fig. 1. Projection des octaèdres (a) Cr(1) et (b) Cr(2) perpendiculairement à pseudo-axe A_3 . Les distances sont exprimées en Å.

Cohésion intermoléculaire

La Fig. 3, projection de la structure perpendiculairement à l'axe A_2 , explicite la disposition des différentes molécules dans la maille. Les ions complexes sont regroupés dans des feuillets parallèles au plan $(\bar{1}01)$. Les quatre atomes de chlore Cl(1), Cl(2), Cl(3), Cl(4) se répartissent entre les $[(+)\text{-Cr(en)}_3]^{3+}$, sensiblement au milieu des feuillets. Les molécules d'eau, dont les

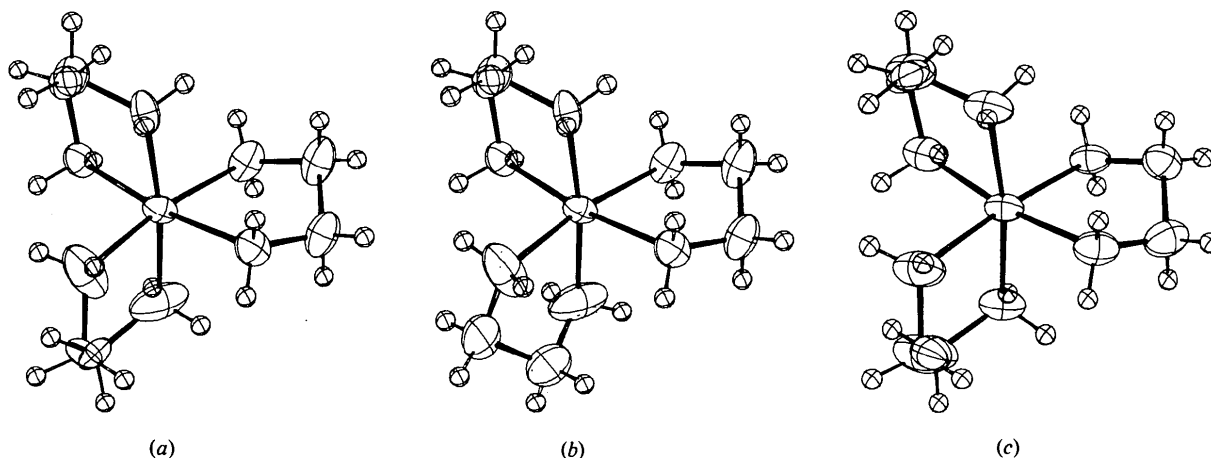


Fig. 2. Dessin des ions complexes $[(+)\text{-Cr(en)}_3]^{3+}$: (a) cation Cr(1) $\Lambda(\delta\delta\delta)$, (b) cation Cr(1) $\Lambda(\lambda\delta\lambda)$, (c) cation Cr(2) $\Lambda(\lambda\delta\delta)$.

Tableau 4. Conformations des ligands éthylènediamine

	Cation Cr(1)				Cation Cr(2)		
	Distance au plan moyen du ligand	Distance au plan [N1, N3, N5]	Longueur de liaison C-C	Conformation du ligand	Distance au plan [N1, N3, N5]	Longueur de liaison C-C	Distance au plan moyen du ligand
C(1)	-0,349 Å	0,745 Å			0,736 Å		-0,308 Å
C(2)	+0,298	1,520			1,479		+0,373
$\Delta[C(1)-C(2)]$		0,775	1,51 (1) Å	OB	0,743	1,52 (1) Å	
C(3)	+0,226	0,437			0,518		+0,149
C(4)	-0,425	1,914			1,945		-0,501
$\Delta[C(3)-C(4)]$		1,477	1,49 (1)	LEL	1,427	1,44 (2)	
C(SLEL)	+0,289	0,523			0,447		+0,328
C(6LEL)	-0,336	1,982			1,878		-0,314
$\Delta[C(5)-C(6)]$		1,459	1,47 (2)	LEL	1,431	1,44 (2)	
C(5OB)	-0,426	0,772					
C(6OB)	+0,308	1,499					
$\Delta[C(5)-C(6)]$		0,727	1,48 (2)	OB			

distances intramoléculaires sont répertoriées dans le Tableau 5, sont situées au voisinage du plan $(\bar{1}01)$. Les atomes Cl(5) et Cl(6), caractérisés par une agitation thermique plus forte (Tableau 1), sont également à proximité de ce plan.

La cohésion intermoléculaire entre cations $[(+)\text{-Cr(en)}_3]^{3+}$, ions Cl^- et molécules d'eau est assurée par des liaisons hydrogène du type $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$, $\text{N-H}\cdots\text{O}$, $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ et $\text{O-H}\cdots\text{O}$ (Tableau 6).

Les atomes de chlore possédant des environnements différents les uns des autres (Tableau 7), jouent des rôles distincts dans la cohésion de la structure: le chlore Cl(1), Cl(2), Cl(3) et Cl(4) relie trois octaèdres différents appartenant à un même feuillet; l'atome de chlore Cl(6) est lié à deux cations appartenant à des feuillets différents: il assure donc la cohésion entre feuillets voisins. Le chlore Cl(5) relie également deux feuillets contigus, mais, par l'intermédiaire d'une molécule d'eau.

De leur côté, les molécules d'eau forment un réseau de liaisons hydrogène ($\text{N-H}\cdots\text{O}$, $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ et $\text{O-H}\cdots\text{O}$) qui contribue à la cohésion entre feuillets voisins. Les deux hydrogène des molécules d'eau [exceptés ceux de O(1)] ne sont pas engagés dans des liaisons hydrogène: un seul des hydrogène des atomes O(2), O(3) et O(5) participe à une liaison hydrogène; l'atome O(4) joue uniquement le rôle d'accepteur. Ce modèle de cohésion intermoléculaire, bien particulier à $(+)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, possède cependant quelques points communs avec les composés racémiques et racémiques actifs d'une part, et $(+)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ d'autre part. En effet, dans les complexes racémiques, chaque chlore est lié à trois cations complexes par l'intermédiaire de cinq liaisons hydrogène; ici, les quatre atomes de chlore situés dans les feuillets relie également trois cations complexes mais seul Cl(4) est porteur de cinq liaisons hydrogène. Par contre, l'environnement du chlore Cl(6) est semblable à celui de l'un des deux atomes de chlore de $(+)\text{-Co(en)}_3\text{-Cl}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$. L'existence de liaisons hydrogène $\text{N-H}\cdots\text{O}$ entre l'éthylènediamine et les molécules d'eau semble caractéristique de l'arrangement structural des composés actifs chlorés puisque ce type de liaison existe dans $(+)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ (Iwata *et al.*, 1969) mais n'apparaît dans aucun chlorure racémique ou racémique actif.

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

O(1)—H1(O1)	0,86	H1(O1)—O(1)—H2(O1)	97
O(1)—H2(O1)	0,78	H1(O2)—O(2)—H2(O2)	97
O(2)—H1(O2)	0,79	H1(O3)—O(3)—H2(O3)	114
O(2)—H2(O2)	0,89	H1(O4)—O(4)—H2(O4)	110
O(3)—H1(O3)	0,78	H1(O5)—O(5)—H2(O5)	92
O(3)—H2(O3)	0,98		
O(4)—H1(O4)	0,81		
O(4)—H2(O4)	0,73		
O(5)—H1(O5)	0,77		
O(5)—H2(O5)	0,82		

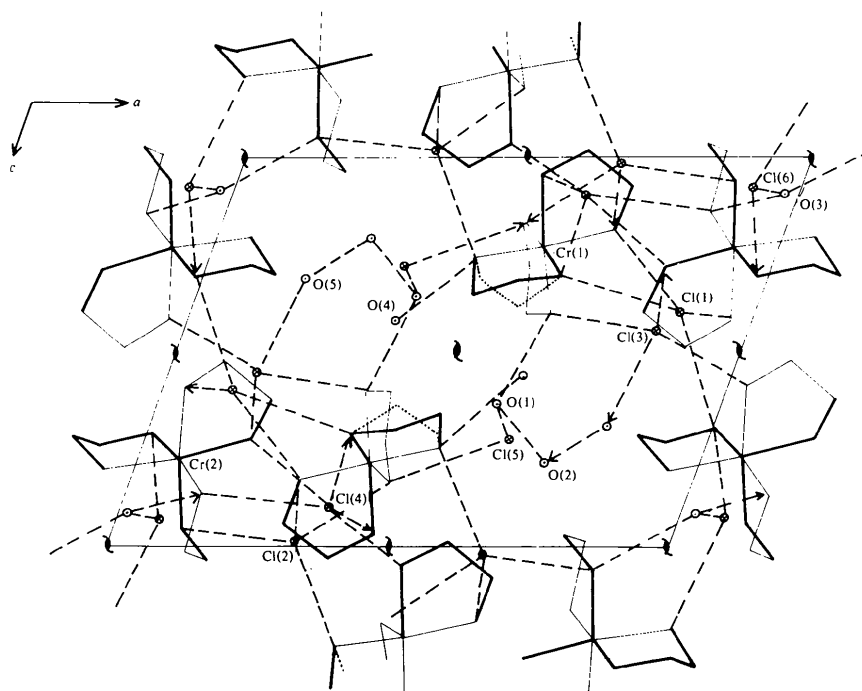


Fig. 3. Projection de la structure perpendiculairement à $[010]$. --- Liaison hydrogène avec atome translaté $\pm b$. --- Liaison hydrogène. \odot Oxygène. \otimes Chlore.

Dans l'ion complexe Cr(1), les hydrogène des atomes d'azote sont tous engagés dans des liaisons hydrogène simples, soient N—H...Cl (×10), soient N—H...O (×2); dans le cation Cr(2), seuls 11 hydrogène interviennent dans des liaisons N—H...Cl (×9) et N—H...O (×2); l'hydrogène axial H2(N26) est libre.

Tableau 6. *Liaisons hydrogène dans (+)-Cr(en)₃Cl₃·2H₂O*

Opération de symétrie: (i) 1 - x, ½ + y, 1 + z.

A—H...B	A—B	H—B	∠A—H...B
N(11)—H1(N11)—Cl(5 ⁱ)	3,430 (8) Å	2,62 Å	147 °
N(11)—H2(N11)—Cl(2 ⁱ)	3,324 (8)	2,61	143
N(12)—H1(N12)—Cl(3)	3,215 (8)	2,37	153
N(12)—H2(N12)—O(1)	3,03 (1)	2,21	155
N(13)—H1(N13)—Cl(4)	3,383 (8)	2,57	152
N(13)—H2(N13)—Cl(4 ⁱ)	3,517 (8)	2,73	147
N(14)—H1(N14)—Cl(1)	3,388 (8)	2,54	154
N(14)—H2(N14)—Cl(2 ⁱ)	3,447 (8)	2,72	143
N(15)—H1(N15LEL)—Cl(2)	3,47 (1)	2,81	131
N(15)—H1(N15OB)—Cl(2)	3,47 (1)	2,60	166
N(15)—H2(N15LEL)—O(4)	2,99 (2)	2,22	148
N(15)—H2(N15OB)—O(4)	2,99 (2)	2,34	131
N(16)—H1(N16LEL)—Cl(1)	3,35 (1)	2,59	149
N(16)—H1(N16OB)—Cl(1)	3,35 (1)	2,89	116
N(16)—H2(N16LEL)—Cl(4 ⁱ)	3,23 (1)	2,35	170
N(16)—H2(N16OB)—Cl(4 ⁱ)	3,23 (1)	2,51	139
N(21)—H1(N21)—Cl(3 ⁱ)	3,270 (8)	2,42	155
N(21)—H2(N21)—Cl(4)	3,418 (8)	2,72	140
N(22)—H1(N22)—Cl(1 ⁱ)	3,301 (8)	2,49	157
N(22)—H2(N22)—Cl(3)	3,233 (8)	2,58	132
N(23)—H1(N23)—Cl(2)	3,427 (9)	2,75	139
N(23)—H2(N23)—O(3)	3,119 (9)	2,19	172
N(24)—H1(N24)—O(3 ⁱ)	3,241 (9)	2,53	140
N(24)—H2(N24)—Cl(4)	3,445 (9)	2,65	154
N(25)—H1(N25)—Cl(6 ⁱ)	3,127 (9)	2,47	132
N(25)—H2(N25)—Cl(1)	3,317 (9)	2,43	155
N(26)—H2(N26)—Cl(6)	3,507 (9)	2,66	146
O(1)—H1(O1)—O(2)	2,826 (13)	2,04	155
O(1)—H2(O1)—Cl(5)	3,019 (9)	2,33	148
O(2)—H1(O2)—O(5 ⁱ)	2,815 (9)	2,05	164
O(3)—H1(O3)—Cl(6)	2,998 (9)	2,40	135
O(5)—H1(O5)—Cl(3 ⁱ)	3,158 (3)	2,44	155

Ces résultats ne sont pas en contradiction avec la théorie de Raymond *et al.* (1968c) qui prévoit l'existence d'au moins un ligand en conformation *OB* dans le cas d'un grand nombre de liaisons hydrogène portées par les groupements amine.

L'examen du Tableau 6 montre que, pour le ligand désordonné N(15)—C(15)—C(16)—N(16), la conformation *LEL* est très nettement favorisée par les deux liaisons N—H...Cl portées par N(16) ainsi que par la liaison N(15)—H2(N15LEL)—O(4) (distances H...B plus courtes et angles plus grands qu'en conformation *OB*). Par contre, la seconde liaison hydrogène portée par N(15) [N(15)—H1(N15OB)...Cl(2)] favorise la conformation *OB*. Il faut remarquer que, dans les deux conformations de ce ligand, les mêmes atomes sont engagés dans les mêmes liaisons hydrogène, mais avec plus ou moins de force, comme c'est le cas dans (±)-Cr(en)₃(SCN)₃·0,75H₂O (Brouty *et al.*, 1977).

Les distances (<3,7 Å) entre atomes non liés sont répertoriées dans le Tableau 8. Certaines valeurs N...Cl ou N...O pourraient être compatibles avec des

Tableau 8. *Distances (<3,7 Å) entre atomes non liés*

N(11)—Cl(4)	3,262 (8)	N(23)—Cl(6 ⁱ)	3,280 (9)
N(13)—Cl(2)	3,380 (8)	N(24)—Cl(1 ⁱ)	3,613 (9)
N(14)—Cl(3)	3,424 (8)	N(25)—Cl(3 ⁱ)	3,584 (9)
		N(26)—O(5 ⁱ)	3,362 (9)
		N(26)—O(3)	3,47 (1)
		N(26)—O(2)	3,56 (1)
C(11)—Cl(2 ⁱ)	3,55 (1)	C(21)—Cl(3 ⁱ)	3,57 (1)
C(11)—Cl(5 ⁱ)	3,57 (1)	C(21)—Cl(4)	3,61 (1)
C(12)—Cl(3)	3,53 (1)	C(22)—Cl(1)	3,68 (1)
C(12)—Cl(5 ⁱ)	3,63 (1)	C(23)—Cl(2)	3,62 (1)
C(12)—O(1)	3,50 (1)	C(25)—Cl(1)	3,63 (1)
C(15LEL)—Cl(2)	3,43 (1)	C(25)—O(3)	3,56 (1)
C(15LEL)—O(2 ⁱ)	3,36 (1)	C(25)—Cl(6 ⁱ)	3,43 (1)
C(15LEL)—O(4)	3,53 (2)	C(26)—O(2)	3,42 (1)
C(15OB)—O(1)	3,48 (2)		
C(16LEL)—O(4 ⁱ)	3,52 (2)		
C(16OB)—Cl(4 ⁱ)	3,27 (2)		

Tableau 7. *Environnement des atomes de chlore et d'oxygène*

Type de liaison	B		A—H		
	N—H...Cl		O—H...Cl	N—H...O	O—H...O
Cl(1)	N(14), N(16), N(22 ⁱ), N(25) _(+a)		—	—	—
Cl(2)	N(11 ⁱ)—N(14 ⁱ), N(15) _(+c) , N(23)		—	—	—
Cl(3)	N(12), N(21 ⁱ) _(-b) , N(22) _(+a)		O(5 ⁱ) _(-b)	—	—
Cl(4)	N(13) _(+c) , N(13 ⁱ) _(-b) , N(16 ⁱ) _(-b) , N(21), N(24)		—	—	—
Cl(5)	N(11 ⁱ)		O(1)	—	—
Cl(6)	N(25 ⁱ) _(-b) , N(26) _(+a-c)		O(3)	—	—
O(1)	—		—	N(12)	—
O(2)	—		—	—	O(1)
O(3)	—		—	N(23) _(+a-c) , N(24 ⁱ)	—
O(4)	—		—	N(15)	—
O(5)	—		—	—	O(2 ⁱ)

liaisons hydrogène mais les longueurs H...Cl et H...O sont trop grandes tandis que les angles de liaison sont trop faibles pour retenir l'existence de ces liaisons.

La détermination structurale de ce composé a donc permis de mettre en évidence un nouveau complexe triéthylènediamine comprenant des cations de configurations $A(\lambda\delta\delta)$ et $A(\lambda\delta\lambda)$. Une étude structurale à basses températures est en cours pour suivre l'évolution du désordre conformationnel en fonction de la température.

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

Références

- ANDERSEN, P., GALSBOEL, F. & HARNUNG, S. E. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 3027–3037.
- BAGGIO, S. & BECKA, L. N. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 946–954.
- BIJVOET, J. M., PEERDEMAN, A. F. & VAN BOMMEL, A. J. (1951). *Nature, Lond.* **168**, 271.
- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1913–1920.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COREY, E. J. & BAILAR, J. C. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 2620–2629.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1895.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–323.
- DELEPINE, M. (1934). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1256–1266.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- IUPAC (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 1–5.
- IWATA, M., NAKATSU, K. & SAITO, Y. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2562–2571.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KANAZAWA, Y. & MATSUMOTO, T. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 282–284.
- MCCAFFERY, A. J., MASON, S. F. & BALLARD, R. E. (1965). *J. Chem. Soc.* pp. 2883–2892.
- 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**, 2333–2338.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968c). *Inorg. Chem.* **7**, 842–844.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1975a). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **280**, 649–651.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1975b). *Acta Cryst.* **B31**, 2069–2076.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 194–198.