

Structure Cristalline du Dinitrate d'*o*-Phénanthroline, $C_{12}H_8N_2 \cdot 2HNO_3$

PAR GUY THEVENET ET NOËL RODIER

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

(Reçu le 12 septembre 1977, accepté le 6 octobre 1977)

$C_{12}H_8N_2 \cdot 2HNO_3$ crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/b$, with $a = 7.271(4)$, $b = 20.65(1)$, $c = 9.609(5)$ Å, $\gamma = 113.56(6)^\circ$, $Z = 4$. Data were collected on an Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer with Mo $K\alpha$ radiation. The crystal structure was determined by direct methods and refined by least-squares procedures to $R = 0.046$ for 1550 independent reflections.

Introduction

$C_{12}H_8N_2 \cdot 2HNO_3$ a été préparé par action de l'acide nitrique 5*N* sur l'*o*-phénanthroline et cristallisé par évaporation lente. Le monocristal utilisé mesure approximativement $0,45 \times 0,45 \times 0,38$ mm. Une étude préliminaire, effectuée à l'aide d'une chambre de Weissenberg fonctionnant avec le rayonnement Cu $K\alpha$, a permis de connaître le groupe spatial et les paramètres cristallins. Les paramètres finalement adoptés ont été déterminés lors des mesures d'intensité avec un diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD-4 utilisant le rayonnement Mo $K\alpha$ isolé par un monochromateur.

Données cristallographiques et mesure de l'intensité des réflexions

$C_{12}H_8N_2 \cdot 2HNO_3$ cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $P2_1/b$. La maille a pour dimensions: $a = 7,271(4)$, $b = 20,65(1)$, $c = 9,609(5)$ Å et $\gamma = 113,56(6)^\circ$. En admettant qu'elle contient quatre unités formulaires, la masse volumique calculée est $\mu_c = 1,54$ g cm⁻³, en bon accord avec la masse volumique mesurée à partir de monocristaux, soit $\mu_m = 1,52(3)$ g cm⁻³.

Les mesures d'intensité ont été réalisées dans les conditions suivantes: balayage $\omega - 2\theta$ d'amplitude s ($^\circ$) = $0,90 + 0,65 \tan \theta$; $0 \leq \theta \leq 25,5^\circ$; $-8 \leq h \leq 8$; $0 \leq k \leq 25$; $0 \leq l \leq 11$; nombre de réflexions mesurées: 2544; nombre de réflexions utilisées: 1550 [ces réflexions vérifient la relation $I \geq 2\sigma(I)$; elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation]; indices des réflexions choisies pour vérifier la stabilité des conditions de fonctionnement du diffractomètre: 202, 301, 3, $\bar{1}2$, 1; écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure correspondant à ces trois réflexions: 0,013.

Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'addition symbolique à l'aide du programme *LSAM* (Germain & Woolfson, 1968). 176 réflexions dont les facteurs de structure normalisés E ont des modules supérieurs à

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
N(1)	0,2262 (4)	-0,0319 (1)	0,5677 (3)
C(2)	0,1727 (6)	-0,0633 (2)	0,6900 (4)
C(3)	0,1342 (6)	-0,0311 (2)	0,8076 (4)
C(4)	0,1476 (6)	0,0364 (2)	0,7985 (4)
C(5)	0,2174 (6)	0,1435 (2)	0,6493 (5)
C(6)	0,2735 (6)	0,1758 (2)	0,5273 (4)
C(7)	0,3831 (6)	0,1729 (2)	0,2816 (4)
C(8)	0,4221 (6)	0,1365 (2)	0,1754 (4)
C(9)	0,3936 (6)	0,0665 (2)	0,1964 (4)
N(10)	0,3351 (4)	0,0366 (1)	0,3199 (3)
C(11)	0,2976 (5)	0,0706 (2)	0,4290 (4)
C(12)	0,2397 (5)	0,0354 (2)	0,5601 (4)
C(13)	0,2006 (5)	0,0723 (2)	0,6709 (4)
C(14)	0,3192 (5)	0,1411 (2)	0,4117 (4)
N(15)	0,3312 (5)	-0,1204 (2)	0,1715 (3)
O(16)	0,2714 (4)	-0,1072 (1)	0,2895 (3)
O(17)	0,3666 (5)	-0,0767 (1)	0,0788 (3)
O(18)	0,3548 (5)	-0,1754 (1)	0,1565 (3)
N(19)	0,0999 (6)	-0,2643 (2)	0,4468 (4)
O(20)	0,2233 (5)	-0,1980 (2)	0,4790 (3)
O(21)	-0,0098 (6)	-0,2722 (2)	0,3506 (4)
O(22)	0,1096 (6)	-0,3093 (2)	0,5213 (4)
H(2)	0,165	-0,110	0,694
H(3)	0,106	-0,059	0,892
H(4)	0,123	0,062	0,874
H(5)	0,179	0,162	0,722
H(6)	0,268	0,224	0,510
H(7)	0,405	0,226	0,266
H(8)	0,456	0,157	0,083
H(9)	0,422	0,040	0,128
H(10)	0,327	-0,011	0,333
H(20)	0,740	0,173	0,614

1,84 ont été utilisés pour cette détermination. Une synthèse de Fourier de la densité électronique, calculée avec les facteurs de structure correspondant à ces réflexions et les phases proposées par la solution qui possède les meilleures 'figures de mérite', a donné les positions approchées de tous les atomes contenus dans l'unité asymétrique à l'exception des atomes d'hydrogène. Ces positions ont été affinées avec le programme des moindres carrés de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de diffusion utilisés dans le calcul des facteurs de structure sont ceux rapportés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Ils ont été corrigés de la diffusion anormale. Le facteur $R = \Sigma |F_o - |F_c|| / \Sigma F_o$ est alors égal à 0,078.

En ce qui concerne les atomes d'hydrogène, les sections de la série de Fourier des différences ($F_o - F_c$), calculées en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes déjà connus, ont permis de les localiser ou de vérifier les positions déterminées *a priori* pour ceux d'entre eux qui font partie du noyau

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å)

N(1)—N(10)	2,721 (4)	N(19)—O(20)	1,340 (5)
N(1)—C(2)	1,324 (5)	N(19)—O(21)	1,186 (5)
C(2)—C(3)	1,395 (6)	N(19)—O(22)	1,198 (4)
C(3)—C(4)	1,362 (6)	C(2)—H(2)	0,95
C(4)—C(13)	1,403 (5)	C(3)—H(3)	0,96
C(13)—C(12)	1,403 (5)	C(4)—H(4)	0,95
C(13)—C(5)	1,442 (5)	C(5)—H(5)	0,90
C(5)—C(6)	1,331 (5)	C(6)—H(6)	1,02
C(6)—C(14)	1,431 (5)	C(7)—H(7)	1,05
C(14)—C(11)	1,409 (4)	C(8)—H(8)	0,97
C(11)—C(12)	1,432 (5)	C(9)—H(9)	0,92
C(14)—C(7)	1,403 (5)	N(10)...O(16)	2,833 (3)
C(7)—C(8)	1,361 (5)	H(10)...O(16)	1,91
C(8)—C(9)	1,392 (5)	H(10)—N(10)	0,97
C(9)—N(10)	1,326 (4)	O(20)...O(16)	2,536 (4)
C(11)—N(10)	1,351 (4)	H(20)...O(16)	1,63
C(12)—N(1)	1,356 (4)	H(20)—O(20)	1,01
N(15)—O(16)	1,280 (4)	O(17)...C(9)	3,098 (4)
N(15)—O(17)	1,221 (4)	O(17)...H(9)	2,34
N(15)—O(18)	1,222 (3)	O(17')...C(9)	3,127 (4)
		O(17')...H(9)	2,44

Tableau 3. Angles interatomiques (°)

N(1)—C(2)—C(3)	124,1 (4)	C(7)—C(8)—C(9)	119,1 (3)
C(2)—N(1)—C(12)	115,9 (2)	C(8)—C(9)—N(10)	120,0 (3)
N(1)—C(12)—C(13)	124,2 (3)	C(9)—N(10)—C(11)	122,8 (3)
C(12)—C(13)—C(5)	119,5 (3)	O(16)—N(15)—O(17)	118,5 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	119,5 (2)	O(16)—N(15)—O(18)	119,2 (3)
C(4)—C(13)—C(12)	116,7 (3)	O(17)—N(15)—O(18)	122,3 (3)
C(3)—C(4)—C(13)	120,0 (2)	O(20)—N(19)—O(21)	117,4 (4)
C(13)—C(12)—C(11)	118,3 (3)	O(20)—N(19)—O(22)	115,5 (4)
C(12)—C(11)—C(14)	121,2 (3)	O(21)—N(19)—O(22)	127,2 (4)
C(11)—C(14)—C(6)	118,3 (3)	N(19)—O(20)—H(20)	104
C(14)—C(11)—N(10)	119,0 (3)	N(10)—H(10)...O(16)	158
C(11)—C(14)—C(7)	117,0 (3)	O(20)—H(20)...O(16)	147
C(13)—C(5)—C(6)	121,4 (3)	C(9)—H(9)...O(17)	140
C(5)—C(6)—C(14)	121,3 (3)	C(9)—H(9)...O(17')	132
C(14)—C(7)—C(8)	120,9 (3)		

phénanthroline. Seules leurs coordonnées ont été soumises à l'affinement; les coefficients d'agitation thermique isotrope qui leur ont été attribués sont ceux des atomes auxquels ils sont liés. La valeur obtenue pour le facteur $R = \Sigma |F_o - |F_c|| / \Sigma F_o$ en introduisant tous les atomes dans l'affinement est égal à 0,046.*

Les valeurs des coordonnées atomiques relatives sont rassemblées dans le Tableau 1. Le Tableau 2 contient les principales distances interatomiques et le Tableau 3 les angles que font entre elles les liaisons issues d'un même atome. Dans ces tableaux, les atomes sont désignés par le symbole de l'élément correspondant accompagné d'un numéro permettant de distinguer tous les atomes contenus dans l'unité asymétrique. La numérotation adoptée est indiquée sur la Fig. 1.

Discussion

Dans le noyau phénanthroline, les distances interatomiques et les angles des liaisons ont pratiquement les mêmes valeurs que dans le chlorhydrate d'*o*-phénanthroline (Thevenet, Toffoli, Rodier & Céolin, 1977), ou d'autres composés contenant le même groupement (Frenz & Ibers, 1972; Raston & White, 1976).

La Fig. 1 montre que l'une des molécules d'acide nitrique conserve son atome d'hydrogène tandis que l'autre le cède à l'un des atomes d'azote du groupement

* 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 33098: 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.

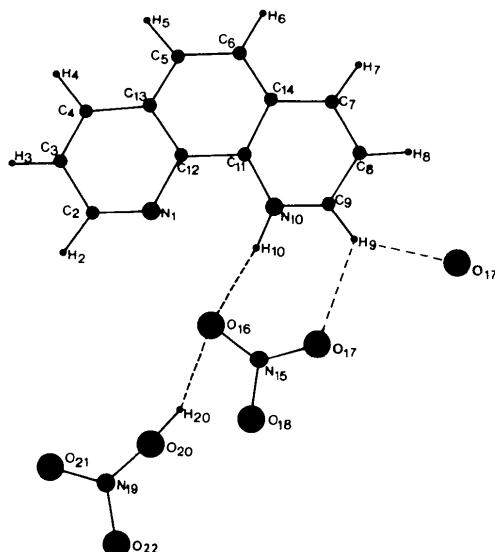


Fig. 1. Numérotation des atomes.

phénanthroline. La formule de la combinaison peut donc s'écrire $(C_{12}H_9N_2)^+NO_3^- \cdot HNO_3$. La somme des angles O–N–O relatifs aux deux groupements NO_3 est égale à 360° ; ces derniers sont donc plans. Toutefois, le groupement construit autour de N(15) est plus symétrique que celui construit autour de N(19); les angles O–N–O qui le concernent sont compris entre $118,5$ et $122,3^\circ$ alors que ceux formés par N(19) varient de $115,5$ à $127,2^\circ$. Dans chaque groupement NO_3 , l'une des liaisons N–O est sensiblement plus longue que les deux autres (1,28 au lieu de 1,22 Å dans un cas et 1,34 au lieu de 1,19 Å environ dans l'autre). Cette liaison concerne soit l'atome d'oxygène O(16), lié à H(10) et à H(20) par des liaisons hydrogène, soit l'atome d'oxygène O(20) porteur de H(20).

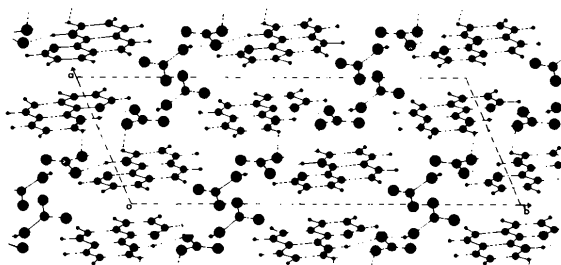


Fig. 2. Projection de la structure sur la face (001).

Tableau 4. Principales interactions de van der Waals (Å)

N(1)–N(10)	2,721 (4)	O(18)–O(21)	3,204 (5)
N(1)–N(10 ⁱ)	3,405 (4)	O(18)–C(5 ⁱ)	3,456 (5)
N(1)–O(16)	3,178 (4)	O(18)–C(6 ⁱⁱⁱ)	3,386 (5)
N(1)–O(20)	3,526 (4)	O(18)–C(7 ⁱⁱⁱ)	3,277 (4)
N(1)–C(11 ⁱ)	3,565 (4)	O(18)–C(8 ⁱ)	3,523 (5)
N(1)–C(12 ⁱ)	3,577 (4)	O(18)–C(13 ⁱ)	3,497 (5)
N(10)–N(15)	3,523 (4)	O(20)–C(2)	3,578 (6)
N(10)–O(17)	3,365 (4)	O(20)–C(6 ⁱ)	3,502 (5)
N(10)–C(2 ⁱ)	3,397 (5)	O(20)–C(7 ⁱ)	3,535 (5)
N(10)–C(3 ⁱ)	3,585 (5)	O(20)–C(11 ⁱ)	3,537 (4)
N(10)–C(4 ⁱ)	3,414 (5)	O(20)–C(14 ⁱ)	3,229 (5)
N(15)–O(21)	3,568 (5)	O(21)–C(5 ⁱ)	3,544 (5)
N(15)–C(4 ⁱ)	3,493 (5)	O(21)–C(6 ⁱ)	3,474 (5)
N(15)–C(13 ⁱ)	3,487 (5)	O(22)–C(5 ⁱⁱⁱ)	3,491 (5)
N(19)–C(7 ⁱⁱⁱ)	3,592 (5)	O(22)–C(8 ⁱⁱⁱ)	3,467 (5)
O(16)–O(21)	3,251 (4)	C(2)–C(9 ⁱ)	3,362 (5)
O(16)–C(5 ⁱ)	3,378 (5)	C(2)–C(11 ⁱ)	3,551 (5)
O(16)–C(9)	3,451 (4)	C(2)–C(14 ⁱ)	3,426 (5)
O(16)–C(12 ⁱ)	3,566 (4)	C(12)–C(12 ⁱ)	3,399 (6)
O(17)–C(3 ⁱ)	3,586 (5)		
O(17)–C(4 ⁱ)	3,495 (5)		
O(17)–C(8 ⁱ)	3,372 (5)		

Code de symétrie

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

La Fig. 2 représente la projection de la structure sur la face (001). La cohésion de la structure est assurée par des liaisons hydrogène et des interactions de van der Waals. Il existe, semble-t-il, quatre liaisons hydrogène: N(10)–H(10)···O(16), O(20)–H(20)···O(16), C(9)–H(9)···O(17) et C(9)–H(9)···O(17ⁱ). Les distances des atomes associés par 'pont hydrogène' sont respectivement 2,833, 2,536, 3,098 et 3,127 Å. Bien que les liaisons du type C–H···O soient peu fréquentes, l'existence de telles liaisons entre C(9) d'une part, O(17) et O(17ⁱ) d'autre part, est très vraisemblable. En effet, la fixation d'un proton sur N(10) doit provoquer un déplacement d'électrons dans le sens C(9) → N(10), ce déplacement conférant une charge positive à H(9). De plus, les longueurs C(9)–O(17) (3,098 Å) et C(9)–O(17ⁱ) (3,127 Å) sont du même ordre que celles des liaisons C–H···O rencontrées dans l'étude de la théophylline (3,22 Å), de la caféine (3,18 Å) et de l'acide tétraméthyl-1,3,7,9 urique (3,00 Å) (Hamilton & Ibers, 1968). De même, les angles C(9)–H(9)···O(17) (140°) et C(9)–H(9)···O(17ⁱ) (132°) sont compris entre les valeurs extrêmes (121 et 173°) relatives aux composés précités.

Ces deux liaisons sont réalisées par le même C–H. Il s'agit donc, selon l'expression de Donohue (1968), de 'bifurcated hydrogen bonds'. De telles liaisons ont été rencontrées dans plusieurs composés, en particulier dans l' α - et la β -glycine et le sulfate de magnésium tétrahydraté. Mais, à notre connaissance, tous les exemples cités dans la littérature concernent des liaisons du type O–H···O ou N–H···O.

Les principales interactions de van der Waals sont indiquées dans le Tableau 4.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DONOHUE, J. (1968). *Structural Chemistry and Molecular Biology*, pp. 450–456. édité par A. RICH & N. DAVIDSON. San Francisco: Freeman.
- FRENZ, B. A. & IBERS, J. A. (1972). *Inorg. Chem.* **11**(5), 1109–1116.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 71–98, 148–150. Birmingham: Kynoch Press.
- RASTON, C. L. & WHITE, A. H. (1976). *Aust. J. Chem.* **29**, 739–742.
- THEVENET, G., TOFFOLI, P., RODIER, N. & CÉOLIN, R. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2526–2529.