

Table 3. *Torsion angles for the two conformations of the pyrrolidine ring*

	Major (59%) conformation	Minor (41%) conformation
$N-C_{\alpha}-C_{\beta}-C_{\gamma}^*$	32.0 (6) ^o	-30.3 (7) ^o
$C_{\alpha}-C_{\beta}-C_{\gamma}-C_{\delta}$	-37.6 (7)	45.0 (8)
$C_{\beta}-C_{\gamma}-C_{\delta}-N$	28.0 (6)	-43.2 (7)
$C_{\gamma}-C_{\delta}-N-C_{\alpha}$	-7.8 (5)	25.8 (6)
$C_{\delta}-N-C_{\alpha}-C_{\beta}$	-15.8 (4)	2.6 (5)

* N = N(2); C_α = C(4); C_β = C(5'), C(5''); C_γ = C(6'), C(6''); C_δ = C(7).

0.04 Å from their mean plane, so the envelope is somewhat crumpled. Torsion angles for the two conformations are given in Table 3. These descriptions of the ring conformations should be taken with a bit of skepticism, for some of the distances and angles (Table 2) are unusual enough to suggest that the model of twofold static disorder may not be entirely appropriate.

Acta Cryst. (1980). B36, 1267–1269

Liaisons hydrogène dans les complexes de métal(III) tris(éthylènediamine). Par ANNICK WHULER, CATHERINE BROUTY et PIERRE SPINAT, *Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France*

(Reçu le 26 septembre 1979, accepté le 1 février 1980)

Abstract

The characteristics of the hydrogen bonds observed in crystals of tris(ethylenediamine)metal(III) complexes $[M(en)_3]X_3 \cdot nH_2O$ ($M = Co^{3+}, Cr^{3+}, Rh^{3+}$; $X = Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-$) have been established from the compilation of structural results of 14 compounds. Histograms have been drawn for the types of bonds which present sufficient data.

Introduction

En général, les données cristallographiques concernant les liaisons hydrogène portent sur des liaisons du type O—H...O. Or l'étude structurale systématique entreprise sur les complexes tris(éthylènediamine) $[M(en)_3]X_3 \cdot nH_2O$ a permis de compiler un nombre important d'informations sur des liaisons hydrogène de types N—H...B ($B = Cl, N, S, Br,$

Tableau 1. *Nature des liaisons hydrogène dans les cristaux de complexes de métal(III) tris(éthylènediamine)*

Complexes de type	Liaisons hydrogène observées	Références
$[M(en)_3]Cl_3 \cdot nH_2O$	N—H...Cl	Iwata, Nakatsu & Saito (1969) Whuler, Brouty, Spinat & Herpin (1975, 1976a,b,c, 1977) Whuler, Brouty & Spinat (1978) Whuler, Spinat & Brouty (1978)
	N—H...O	
	O—H...O	
	O—H...Cl	
$[M(en)_3](SCN)_3 \cdot nH_2O$	N—H...N	Brouty, Spinat, Whuler & Herpin (1976, 1977a,b) Brouty, Whuler, Spinat & Herpin (1977) Brouty, Spinat & Whuler (1977, 1978)
	N—H...S	
	N—H...O	
	O—H...S	
$[M(en)_3]Br_3 \cdot nH_2O$	N—H...Br	Spinat, Whuler & Brouty (1979)
	N—H...O	
$[M(en)_3]I_3 \cdot nH_2O$	N—H...I	Alcock, de Meester & Kemp (1978) Whuler, Spinat & Brouty (1980)
	N—H...O	
	O—H...I	

O et I) et $O-H \cdots B$ ($B = O, I$ et Cl). Ces résultats ont été obtenus par analyse structurale à l'aide de la diffraction des RX (Tableau 1). Bien que la diffraction de neutrons soit plus appropriée pour localiser des atomes d'hydrogène, toutes les études structurales effectuées montrent que, dans le cas de

ces complexes, il est possible de positionner correctement les hydrogène en utilisant la diffraction X. La structure de $(\pm)[Rh(en)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$, résolue à la fois par diffraction de RX et de neutrons, confirme la validité des résultats recueillis uniquement par diffraction X (Whuler, 1978). Seules les

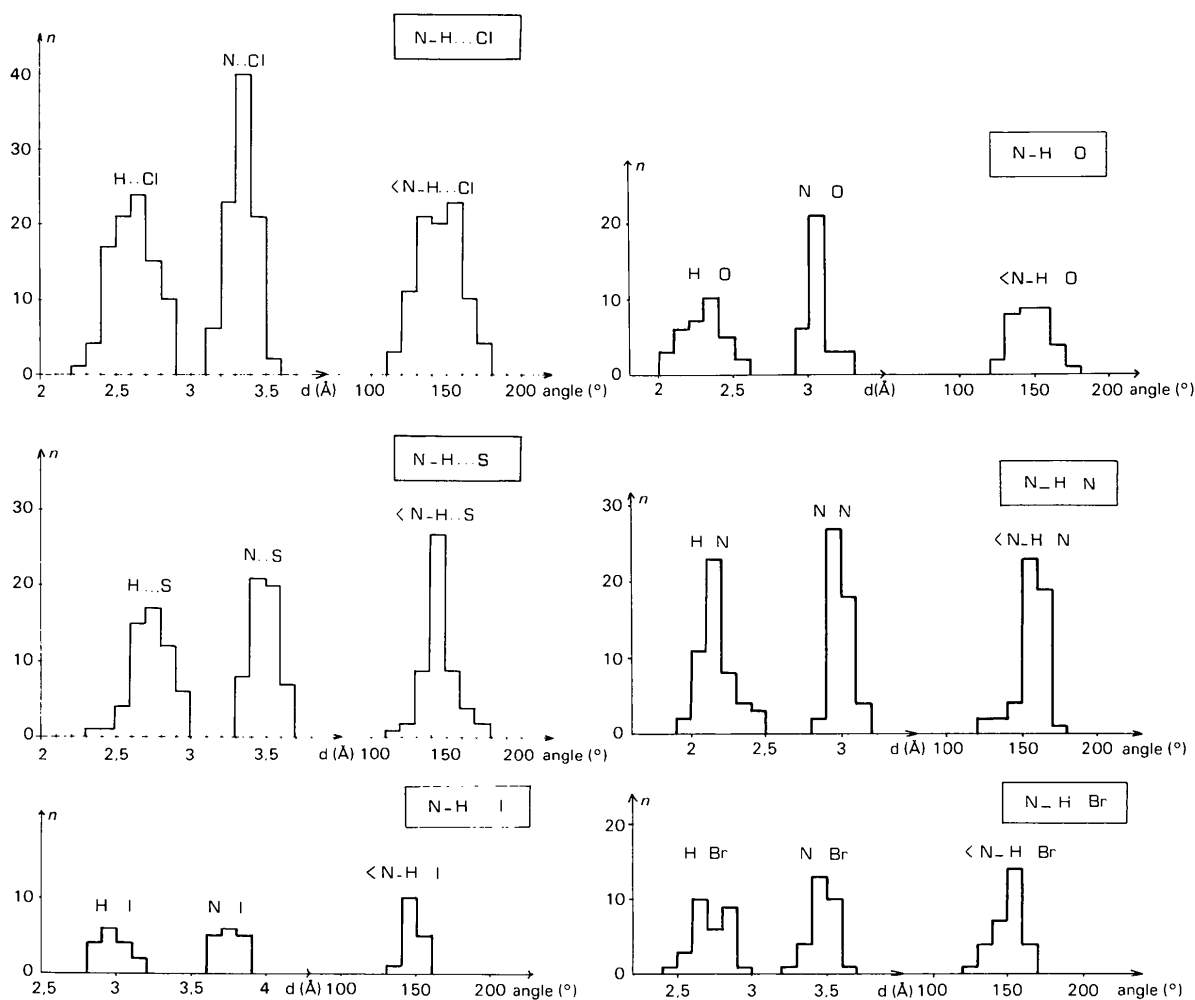


Fig. 1. Histogrammes des liaisons hydrogène $N-H \cdots B$.

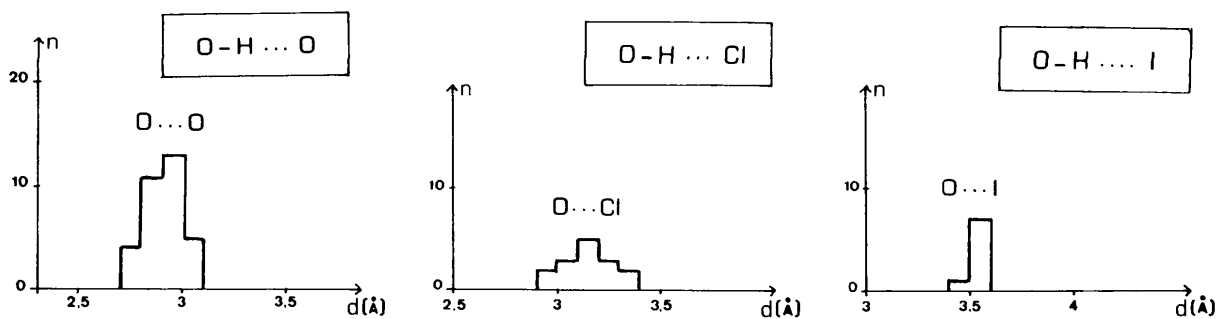


Fig. 2. Histogrammes des liaisons hydrogène $O-H \cdots B$.

Tableau 2. Caractéristiques moyennes des liaisons hydrogène observées dans les complexes $[M(en)_3]X_3 \cdot nH_2O$

Liaisons	Nombre de données $\sum n$	$A \cdots B$	$H \cdots B$	$\angle A-H \cdots B$	Van der Waals	
					$A \cdots B$ (calculée)	$H \cdots B$ (calculée)
N-H...Cl	91	3,35 (6) Å	2,63 (9) Å	130-160°	3,30 Å	3,0 Å
N-H...S	56	3,50 (7)	2,73 (9)	140-150	3,35	3,05
N-H...N	51	2,97 (5)	2,15 (8)	150-170	3,00	2,7
N-H...O	33	3,05 (6)	2,32 (10)	130-160	2,90	2,6
N-H...Br	30	3,48 (6)	2,70 (10)	140-160	3,45	3,15
N-H...I	16	3,75 (6)	2,97 (8)	140-160	3,65	3,35
O-H...O	33	2,90 (5)			2,80	2,6
O-H...Cl	15	3,15 (9)			3,20	3,0
O-H...I	8	3,55 (2)			3,55	3,35
O-H...S	6	3,26 (3)			3,25	3,05

positions des atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont déterminées avec moins de certitude, compte-tenu de l'occupation partielle des sites des molécules d'eau.

Discussion

Dans tous les cas où le nombre de données ($\sum n$) est suffisamment important, les distributions des liaisons hydrogène sont présentées sous la forme d'histogrammes. C'est ainsi que, pour les liaisons du type N-H...B, les histogrammes sont tracés pour les trois grandeurs caractéristiques d'une liaison hydrogène, soit N...B, H...B et l'angle N-H...B (Fig. 1). Par contre, dans le cas des liaisons O-H...B, il a semblé plus sage de se limiter à l'histogramme de la distribution des distances O...O, O...I et O...Cl (Fig. 2); pour les liaisons O-H...S, le nombre d'informations étant limité par la rareté des molécules d'eau dans les thiocyanates complexes, seule la moyenne des résultats est effectuée.

Le Tableau 2 regroupe les caractéristiques moyennes des différents types de liaisons hydrogène, déterminées à partir des courbes de Gauss de répartition de ces liaisons. Les distances $A \cdots B$ et $H \cdots B$ sont aussi calculées, à partir des valeurs des rayons de van der Waals proposées par Pauling (1960).

Les distances observées $H \cdots B$ présentent une nette contraction par rapport aux valeurs calculées (Tableau 2); par contre, les longueurs $A \cdots B$ restent voisines de la somme des rayons de van der Waals des atomes A et B et les valeurs des angles s'écartent sensiblement de 180°.

Toutes ces considérations confirment l'existence des liaisons hydrogène (Pimentel & McLellan, 1960) et montrent qu'elles sont de force moyenne, ce qui est justifié par le grand nombre d'interactions observé dans chaque composé (chaque ion complexe porte en moyenne 12 liaisons H).

Les caractéristiques d'une liaison $A-H \cdots B$ dépendent, bien sûr, essentiellement de la nature de A et de B , mais également du type de composé dans lequel elle se présente. En conséquence, les longueurs et angles de liaison hydrogène proposés ici sont spécifiques des complexes de métal(III) tris(éthylènediamine).

Une telle compilation, effectuée à partir de données cristallographiques, doit être très utile à l'interprétation des résultats obtenus lors de l'étude des liaisons hydrogène par méthodes spectroscopiques.

Références

- ALCOCK, N. W., DE MEESTER, P. & KEMP, T. J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3367-3369.
- BROUTY, C., SPINAT, P. & WHULER, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3453-3460; (1978), **B34**, 2958 (erratum).
- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2153-2159.
- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1977a). *Acta Cryst.* **B33**, 1913-1920.
- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1977b). *Acta Cryst.* **B33**, 1920-1926.
- BROUTY, C., WHULER, A., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2563-2572.
- IWATA, M., NAKATSU, K. & SAITO, Y. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2562-2571.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PIMENTEL, G. C. & MCLELLAN, A. L. (1960). *The Hydrogen Bond*. San Francisco: Freeman.
- SPINAT, P., WHULER, A. & BROUTY, C. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2914-2922.
- WHULER, A. (1978). Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. P. et M. Curie, Paris.
- WHULER, A., BROUTY, C. & SPINAT, P. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 425-429.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2069-2076.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1976a). *Acta Cryst.* **B32**, 194-198.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1976b). *Acta Cryst.* **B32**, 2238-2239.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1976c). *Acta Cryst.* **B32**, 2542-2544.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2877-2885.
- WHULER, A., SPINAT, P. & BROUTY, C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 793-799.
- WHULER, A., SPINAT, P. & BROUTY, C. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1086-1091.