

GALIGNÉ, J. L., LIAUTARD, B., PEYTAVIN, S., BRUN, G., MAURIN, M., FABRE, J. M., TOREILLES, E. & GIRAL, L. (1979b). *Acta Cryst.* B35, 2609–2613.

GALIGNÉ, J. L., PEYTAVIN, S., LIAUTARD, B. & BRUN, G. (1980). *Cryst. Struct. Commun.* 9, 61–63.

JEROME, D., MAZAUD, A., RIBAUT, M. & BECHGAARD, K. (1980). *J. Phys. Lett.* 41, L95–L98.

PARKIN, S. S. P. & JEROME, D. (1981). Proc. Int. Conf. Low-Dimensional Conductors. Boulder, Colorado.

STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.

Acta Cryst. (1982). B38, 2749–2751

Structure de la Phase Monoclinique du (Tétraméthyl-2,2,6,6 Oxo-4 Pipéridyl-1) Oxyle

PAR MICHÈLE LE BARS-COMBE

Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Laboratoire de Spectrométrie Physique, Boîte postale n° 53, 38041 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 1 février 1982, accepté le 5 mai 1982)

Abstract. $C_9H_{16}NO_2$, $M_r = 170.23$, monoclinic, $C2/c$, $Z = 24$. At 173 K, $a = 35.540$ (12), $b = 5.981$ (2), $c = 28.018$ (12) Å, $\beta = 99.46$ (8)°, $V = 5874$ Å³, $D_{calc} = 1.115$ Mg m⁻³. The structure was solved by direct methods and refined to $R_w = 0.06$ for 2123 reflections with $I > 3\sigma(I)$. In the three independent molecules the piperidinone ring has a symmetric twist conformation.

Introduction. Deux formes cristallines du radical libre nitroxyde (tétraméthyl-2,2,6,6 oxo-4 pipéridyl-1) oxyle, que nous appelons 'TEMPONE', sont connues; une phase monoclinique dont la structure est décrite ici et une phase orthorhombique [$a = 7,924$ (3), $b = 11,859$ (5), $c = 10,386$ (5) Å, $Pca2_1$, $Z = 4$] déterminée initialement par Shibaeva, Atovmian, Nejgauz, Novakoskaia & Ginzburg (1972), affinée et décrite par Bordeaux & Lajzerowicz (1974).

Ces deux auteurs mentionnaient une troisième forme, hexagonale. En réalité, il s'agit d'un complexe moléculaire formé par l'association du TEMPONE avec des chaînes non ramifiées d'alcane, d'alcane substitués ou d'alcènes. Si l'on opère dans les conditions habituelles de synthèse du TEMPONE et en particulier si on recristallise le produit final dans l'éther de pétrole, on obtient un complexe comprenant un ou des alcanes dans une proportion bien définie, d'environ 20 g de TEMPONE pour 1 g d'alcane. Ce complexe a une structure très différente de celle de la forme monoclinique, même si les dimensions de la maille sont très proches. Nous l'étudions actuellement et c'est en complément de cette étude que nous avons été amenés à travailler sur la forme monoclinique.

La forme monoclinique du TEMPONE est difficile à obtenir et son mode d'obtention n'est pas très reproductible. Nous l'avons souvent obtenue par dissolution de

la forme orthorhombique dans l'eau ou le *p*-xylène et recristallisation par évaporation à l'air libre. Elle se transforme en forme orthorhombique par simple tassement. Notons que les cristaux jaune pâle de ces deux formes ont même température de fusion: 309 K.

Le cristal choisi (0,5 × 0,5 × 0,3 mm) était placé dans un tube de Lindemann scellé. Une première collection de données faite à température ambiante ayant donné pour les trois molécules indépendantes de TEMPONE des modèles assez déformés, nous avons fait une seconde collecte à 173 K de manière à diminuer l'agitation thermique des atomes. (Notons qu'une étude préalable en analyse thermique différentielle n'avait révélé aucun changement de phase.) Les intensités de 2830 réflexions indépendantes ($2\theta < 100^\circ$) ont été mesurées sur diffractomètre automatique Siemens en utilisant la raie du $Cu K\alpha$ ($\omega/2\theta$ scan). Aucune correction d'absorption n'a été faite.

La structure a été résolue en utilisant les méthodes directes de multirésolution (version 1980 du programme *MULTAN*: Germain, Main & Woolfson, 1971), et affinée par moindres carrés en matrice complète, (programme *ORXFLS3*: Busing & Levy, 1962). Les atomes d'hydrogène ont été introduits après le premier cycle d'affinement anisotrope, positionnés à 1,08 Å des atomes de carbone correspondants, avec un facteur thermique isotrope $B = 3,0$ Å². Aucun de leurs paramètres n'a été affiné.

Afin de réduire le temps de calcul, nous n'avons fait que deux cycles d'affinement en agitation thermique anisotrope, bien que les rapports: variation d'un paramètre sur écart type soient encore en moyenne de 3 à la fin du second cycle. En effet, les modèles nous ont paru suffisamment bons pour nous permettre de nous en tenir là.

Tableau 1. Coordonnées cristallographiques ($\times 10^4$) et valeurs de B_{eq} (\AA^2)

Les écarts types sont entre parenthèses. $B_{eq} = 8\pi^2(U_{11}U_{22}U_{33})^{1/3}$ où U_{11} , U_{22} , U_{33} sont les longueurs des axes principaux de l'ellipsoïde d'agitation thermique.

	x	y	z	B_{eq}
Molécule A				
O(1)	7957 (1)	-3799 (6)	688 (1)	3,6
C(2)	7794 (1)	-2289 (8)	865 (2)	2,5
C(3)	7772 (1)	-2190 (7)	1391 (2)	2,4
C(4)	7680 (1)	80 (7)	1590 (2)	2,0
C(5)	8021 (1)	1665 (7)	1635 (2)	2,7
C(6)	7557 (1)	-218 (8)	2081 (2)	2,8
N(7)	7356 (1)	1112 (6)	1254 (1)	2,1
O(8)	7185 (1)	2759 (5)	1419 (1)	3,0
C(9)	7240 (1)	441 (7)	740 (2)	2,0
C(10)	6931 (1)	-1356 (7)	704 (2)	2,6
C(11)	7090 (1)	2486 (8)	444 (2)	2,9
C(12)	7598 (1)	-423 (7)	558 (2)	2,3
Molécule B				
O(13)	3544 (1)	-3933 (6)	647 (1)	4,1
C(14)	3789 (1)	-2506 (8)	755 (2)	2,9
C(15)	4040 (1)	-2504 (8)	1239 (2)	2,9
C(16)	4189 (1)	-198 (7)	1418 (2)	2,4
C(17)	3867 (1)	1207 (8)	1561 (2)	3,6
C(18)	4508 (1)	-497 (9)	1849 (2)	3,9
N(19)	4343 (1)	964 (6)	1022 (1)	2,6
O(20)	4573 (1)	2608 (5)	1143 (1)	3,4
C(21)	4253 (1)	346 (8)	500 (2)	2,4
C(22)	4253 (2)	2441 (8)	191 (2)	3,8
C(23)	4559 (1)	-1283 (8)	388 (2)	3,4
C(24)	3855 (1)	-700 (8)	411 (2)	3,1
Molécule C				
O(25)	914 (1)	-4222 (7)	859 (1)	4,8
C(26)	918 (1)	-2801 (8)	1171 (2)	3,4
C(27)	1239 (1)	-1169 (8)	1281 (2)	2,8
C(28)	1295 (1)	-270 (7)	1800 (2)	2,4
C(29)	1583 (1)	1636 (8)	1854 (2)	3,1
C(30)	1428 (1)	-2103 (8)	2169 (2)	3,5
N(31)	925 (1)	621 (6)	1891 (1)	2,5
O(32)	924 (1)	2276 (6)	2183 (1)	3,5
C(33)	548 (1)	-325 (7)	1671 (2)	2,4
C(34)	297 (1)	-484 (9)	2060 (2)	3,7
C(35)	365 (1)	1230 (8)	1263 (2)	3,8
C(36)	602 (1)	-2660 (7)	1464 (2)	2,9

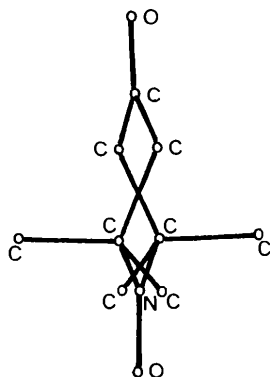


Fig. 1. Conformation twist d'une molécule de TEMPONE (molécule B).

Détails d'affinement: Nombre de réflexions utilisées: 2123. Seules les réflexions correspondant à $I > 3\sigma(I)$ ont été considérées comme observées. Origine des facteurs de diffusion: *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), sauf pour les atomes d'hydrogène (Stewart, Davidson & Simpson, 1965). Nombre total de paramètres: 325 dont 108 de position et 216 d'agitation thermique. Indice final de reliabilité: $R_w = 0,06$ pour les réflexions observées $\{R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}\}$. Le schéma de pondération utilisé est déduit de l'étude de la courbe $(F_o - F_c)^2 = f(F_o)$ (Rollett, 1965); facteur SIG 1 = 0,97 (Busing & Levy, 1962). Les paramètres atomiques finaux sont donnés dans le Tableau 1.*

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotropes et des coordonnées des atomes d'hydrogène non affinés ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36921: 17 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Distances (\AA) et angles ($^\circ$) entre atomes des molécules A, B, C hydrogènes exclus

Les écarts types sont entre parenthèses. Pour simplifier, on n'a pas explicité la notation des atomes des molécules B et C. Sur une même ligne figurent des liaisons et angles qui se correspondent d'une molécule à l'autre.

	Molécule A	Molécule B	Molécule C
O(1)-C(2)	1,221 (5)	1,222 (5)	1,218 (5)
C(2)-C(3)	1,489 (7)	1,494 (6)	1,495 (6)
C(3)-C(4)	1,524 (6)	1,532 (6)	1,533 (6)
C(4)-C(5)	1,529 (6)	1,525 (6)	1,524 (6)
C(4)-C(6)	1,521 (6)	1,526 (6)	1,528 (6)
C(4)-N(7)	1,494 (5)	1,486 (6)	1,478 (5)
N(7)-O(8)	1,281 (4)	1,288 (4)	1,284 (4)
N(7)-C(9)	1,486 (5)	1,493 (5)	1,491 (5)
C(9)-C(10)	1,528 (6)	1,522 (7)	1,521 (6)
C(9)-C(11)	1,524 (6)	1,529 (6)	1,535 (6)
C(9)-C(12)	1,528 (6)	1,529 (6)	1,537 (6)
C(12)-C(2)	1,507 (6)	1,491 (6)	1,498 (7)
O(1)-C(2)-C(3)	122,5 (5)	121,3 (5)	121,5 (5)
O(1)-C(2)-C(12)	121,3 (5)	121,8 (4)	120,7 (5)
C(12)-C(2)-C(3)	116,1 (4)	116,9 (4)	117,8 (4)
C(2)-C(3)-C(4)	116,5 (4)	114,8 (4)	113,6 (4)
N(7)-C(4)-C(6)	108,2 (3)	109,2 (3)	109,2 (4)
N(7)-C(4)-C(3)	109,2 (4)	109,1 (4)	108,0 (3)
N(7)-C(4)-C(5)	108,4 (3)	108,8 (4)	108,4 (4)
C(6)-C(4)-C(3)	109,7 (4)	109,0 (4)	111,6 (4)
C(6)-C(4)-C(5)	109,8 (4)	110,3 (4)	110,0 (4)
C(3)-C(4)-C(5)	111,5 (3)	110,4 (4)	109,6 (4)
O(8)-N(7)-C(9)	119,0 (3)	118,0 (3)	117,3 (4)
O(8)-N(7)-C(4)	116,9 (3)	117,3 (3)	118,9 (3)
C(9)-N(7)-C(4)	124,0 (3)	124,7 (3)	123,8 (3)
N(7)-C(9)-C(11)	109,1 (4)	108,2 (3)	108,7 (4)
N(7)-C(9)-C(10)	109,6 (3)	109,5 (4)	108,8 (3)
N(7)-C(9)-C(12)	107,5 (3)	107,7 (3)	110,0 (3)
C(11)-C(9)-C(10)	110,1 (3)	110,0 (4)	110,1 (4)
C(11)-C(9)-C(12)	108,9 (4)	112,1 (4)	109,4 (4)
C(10)-C(9)-C(12)	111,5 (4)	109,3 (4)	109,8 (4)
C(2)-C(12)-C(9)	112,9 (4)	115,5 (4)	114,2 (4)

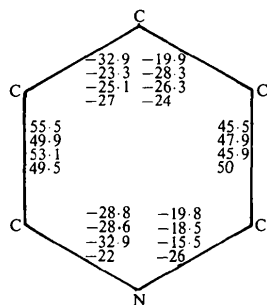


Fig. 2. Angles de torsion ($^{\circ}$) dans le cycle pipéridinone. Les indications se succèdent de haut en bas dans l'ordre: molécules *A*, *B*, *C* et cycle pipéridinone du TEMPONE orthorhombique (Bordeaux & Lajzérówic, 1974). Les écarts types sont tous de l'ordre de $0,6^{\circ}$.

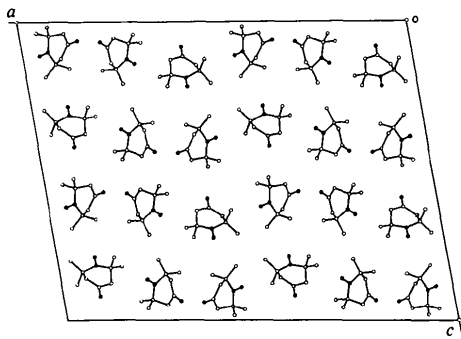


Fig. 3. Projection de la structure du TEMPONE le long de *b*.
● atomes d'oxygène et d'azote.

Discussion. Les trois molécules indépendantes de TEMPONE, notées *A*, *B*, *C* ont la conformation twist (Fig. 1). Les angles de valence et les distances interatomiques rapportées dans le Tableau 2 présentent un écart inférieur à 2σ pour les liaisons, à 3σ pour les angles. Ces données sont tout à fait similaires à celles trouvées dans la forme orthorhombique (Bordeaux &

Lajzérówic, 1974). Il y a, par contre, des écarts beaucoup plus importants entre les angles de torsion du cycle pipéridinone des trois molécules de TEMPONE (Fig. 2).

Les groupements $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{N}-\dot{\text{O}}$ sont plans. Les distances de l'oxygène au plan $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{N}$ étant respectivement pour les molécules *A*, *B*, *C* = 0,08, 0,01, 0,03 Å.

Les distances intermoléculaires ont des valeurs classiques pour des liaisons de type van der Waals. Les plus courtes sont: O(8)—C(27ⁱ) 3,381 (5) [(i) $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + y$, *z*], C(34)—C(34ⁱⁱ) 3,498 (9) [(ii) $-\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} + y$, *z*], O(1)—O(13ⁱ) 3,594 (5) Å.

La Fig. 3 montre une projection de la maille parallèlement à l'axe *b*.

Nous remercions vivement Monsieur Gérard Commandeur qui a synthétisé le TEMPONE, et Monsieur Guy d'Assenza qui a participé aux mesures sur le diffractomètre.

Références

- BORDEAUX, D. & LAJZÉROWICZ, J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 790–792.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *ORXFLS3*. Report ORNL-TM-271. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 ROLLETT, J. S. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.
 SHIBAEVA, R. P., ATOVMIAN, L. O., NEJGAUZ, M. G., NOVAKOSKAIA, L. A. & GINZBURG, S. L. (1972). *Zh. Strukt. Khim.* **13**, 887.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.