

similar to that found in K_2GIP (Beevers & Macnochie, 1965). The ring oxygen O(5) accepts a hydrogen bond from the hydroxyl O(4) of a symmetry-related molecule. The distance between O(1) and the water molecule $W(4)$ is 2.915 (10) Å. Since the H atoms of $W(4)$ have not been located, it is uncertain whether hydrogen bonding is involved.

We acknowledge financial support from the Department of Science and Technology.

References

- BEEVERS, C. A. & MACNOCHIE, G. H. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 232–236.
 BROWN, G. M. & LEVY, H. A. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 656–659.
 CHU, S. S. C. & JEFFREY, G. A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 830–838.
 CREMER, D. & POPLE, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.

- KATTI, S. K., HOSUR, M. V. & VISWAMITRA, M. A. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 834–839.
 KATTI, S. K., SESHADRI, T. P. & VISWAMITRA, M. A. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1136–1140.
 LEHNINGER, A. L. (1973). *Bioenergetics*, p. 42. Menlo Park, California: W. A. Benjamin.
 MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1971). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, England.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 VISWAMITRA, M. A. & SESHADRI, T. P. (1974). *Nature (London)*, **252**, 176–177.
 VISWAMITRA, M. A., SESHADRI, T. P. & POST, M. L. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2019–2024.
 YOUNG, D. W., TOLLIN, P. & WILSON, H. R. (1974). *Nature (London)*, **248**, 513–515.
 ZUGENMAIER, P. & RAPPENECKER, G. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 164–167.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 1340–1342

Structure de l'Aqua(aza-4 azonia-1 bicyclo[2.2.2]octane)trinitratocobalt(II), $[Co(C_6H_{13}N_2)(NO_3)_3(H_2O)]$

PAR B. VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Minérale, UER de Médecine et de Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers CEDEX, France

S. BÉNAZETH

Laboratoire de Physique, associé au CNRS n° 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

ET P. KHODADAD ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

(Reçu le 26 septembre 1983, accepté le 19 avril 1984)

Abstract. $M_r = 376.2$, monoclinic, $P2_1$, $a = 6.961$ (6), $b = 6.982$ (5), $c = 13.68$ (1) Å, $\gamma = 95.4$ (1)°, $V = 662$ (2) Å³, $Z = 2$, $D_m = 1.85$ (3), $D_x = 1.89$ Mg m⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 1.35$ mm⁻¹, $F(000) = 386$, $T = 294$ (1) K, $R = 0.039$ for 1958 independent reflections. The crystal used contains two twin components. The structure consists of layers of molecules parallel to (001). The molecules are linked together by O—H...O, N—H...O and C—H...O hydrogen bonds. This structure is closely related to that of $[Cd(C_6H_{13}N_2)(NO_3)_3(H_2O)]$. However, the coordination polyhedron of the Co atom is a bipyramid with a trigonal base instead of a bipyramid with a hexagonal base for the Cd atom.

Introduction. La détermination de la structure de l'aqua(aza-4 azonia-1 bicyclo[2.2.2]octane)trinitratocobalt(II) s'inscrit dans le cadre de l'étude des composés de coordination formés par les polyamines tertiaires. Elle fait suite à celle de la structure de $[Cd(C_6H_{13}N_2)(NO_3)_3(H_2O)]$ (Viossat, Khodadad & Rodier, 1984). Le produit utilisé a été préparé par une méthode voisine de celle déjà décrite à propos du dérivé du cadmium. On neutralise par l'acide nitrique l'une des fonctions amine du diaza-1,4 bicyclo[2.2.2]octane, puis ajoute du nitrate de cobalt en quantité équimoléculaire. Les trois réactifs sont utilisés en solution dans le méthanol. L'addition d'éther-oxyde

d'éthyle fait apparaître un abondant précipité violet qui est isolé puis remis en solution dans le méthanol. On obtient des cristaux par diffusion des vapeurs d'acétone dans la solution alcoolique.

Partie expérimentale. Mesure de D_m sur monocristal, poussée d'Archimède. Echantillon approximativement cubique, diamètre 0,28 mm. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 15 réflexions telles que $6,63 \leq \theta \leq 15,35^\circ$. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. $0 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,704 \text{ \AA}^{-1}$; $-9 \leq h \leq 9$; $0 \leq k \leq 9$; $0 \leq l \leq 19$. Réflexions de contrôle: 321, 104 et 0,0,10; $\sigma(I)/I = 0,021$. 2009 réflexions indépendantes mesurées, 51 réflexions inobservées [$I \leq 2\sigma(I)$]. Pas de correction d'absorption. Echantillon formé de deux cristaux accolés par la face (001). Loi d'association: 010/100/001. Positions attribuées aux atomes 'lourds': celles trouvées pour $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$. Positions des H liés à C ou à N calculées avec le programme *FINDH* (Raymond, Corfield & Ibers, 1968), H de H_2O non localisés. Affinement basé sur les F , programme *DOMAIN* d'affinement des macles (Bénazeth, Carré & Laruelle, 1982) dérivé du programme de Busing, Martin & Levy (1962). Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés de f' et, pour Co, de f'' . Paramètres affinés: x , y , z et β_{ij} de Co, O, N et C et volume relatif des deux composants de la macle. $R = 0,039$; $R_w = 0,046$; $w = 1/\sigma^2(F)$; $S = 2,4$. $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,31$. Calcul des distances et des angles des liaisons: programme *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964). Distances des atomes aux plans moyens: programme *NRC* (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966). Dessin de la molécule (Fig. 1): programme *ORTEP* (Johnson, 1965).

Discussion. Les coordonnées atomiques relatives sont indiquées dans le Tableau 1,* les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans le Tableau 2 et la numérotation atomique sur la Fig. 1. La présence de deux cristaux dans l'échantillon étudié est révélée par le dédoublement d'une partie des taches sur les diagrammes de Weissenberg. La formation de ce type de macle s'explique par les valeurs très voisines des paramètres a et b . Le volume occupé par le premier cristal est égal à 42,1 (2)% de l'ensemble de l'échantillon.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes, des coordonnées calculées des atomes d'hydrogène, des distances interatomiques intermoléculaires, des longueurs et des angles des liaisons 'hydrogène' et des distances des atomes aux plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39425; 22 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 1. *Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts-type*

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Co	0,1461 (1)	0,1859 (1)	0,25*	2,59 (2)
O(1)	-0,013 (1)	0,018 (1)	0,1485 (5)	4,9 (3)
O(2)	0,3575 (9)	-0,0118 (8)	0,2543 (9)	5,5 (3)
O(3)	0,489 (2)	0,108 (1)	0,1282 (8)	7,6 (5)
O(4)	0,6152 (9)	-0,118 (1)	0,2024 (6)	5,4 (3)
O(5)	0,1993 (8)	0,3952 (9)	0,1448 (4)	4,1 (3)
O(6)	-0,084 (1)	0,463 (2)	0,1867 (7)	8,4 (6)
O(7)	0,060 (1)	0,617 (2)	0,0711 (6)	7,1 (5)
O(8)	-0,0928 (8)	0,1953 (8)	0,3430 (5)	3,7 (2)
O(9)	0,034 (1)	-0,060 (1)	0,3694 (8)	7,1 (5)
O(10)	-0,224 (1)	-0,010 (1)	0,4501 (6)	5,5 (4)
N(1)	0,4877 (8)	-0,0016 (9)	0,1888 (5)	3,3 (2)
N(2)	0,056 (1)	0,497 (1)	0,1334 (5)	4,8 (4)
N(3)	-0,0968 (9)	0,0357 (9)	0,3896 (5)	3,3 (2)
N(4)	0,3224 (6)	0,3717 (7)	0,3528 (4)	2,2 (2)
N(5)	0,5252 (9)	0,585 (1)	0,4711 (5)	2,6 (2)
C(1)	0,349 (1)	0,2699 (8)	0,4468 (5)	3,4 (3)
C(2)	0,463 (1)	0,396 (1)	0,5185 (7)	3,6 (4)
C(3)	0,228 (1)	0,548 (1)	0,3769 (6)	3,2 (3)
C(4)	0,350 (1)	0,6808 (9)	0,4432 (6)	3,5 (3)
C(5)	0,5154 (8)	0,428 (1)	0,3124 (5)	3,2 (3)
C(6)	0,6418 (9)	0,5472 (9)	0,3846 (6)	3,4 (3)

* La coordonnée z de l'atome de cobalt a été fixée arbitrairement à 0,25.

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å), angles des liaisons (°) et écarts-type*

Co-O(1)	2,073 (7)	N(1)-O(4)	1,273 (9)	N(4)-C(3)	1,487 (9)
Co-O(2)	2,111 (6)	N(2)-O(5)	1,28 (1)	N(4)-C(5)	1,471 (7)
Co-O(5)	2,060 (6)	N(2)-O(6)	1,22 (1)	N(5)-C(2)	1,50 (1)
Co-O(8)	2,100 (6)	N(2)-O(7)	1,20 (1)	N(5)-C(4)	1,49 (1)
Co-O(9)	2,44 (1)	N(3)-O(8)	1,282 (8)	N(5)-C(6)	1,47 (1)
Co-N(4)	2,207 (5)	N(3)-O(9)	1,21 (1)	C(1)-C(2)	1,49 (1)
N(1)-O(2)	1,27 (1)	N(3)-O(10)	1,23 (1)	C(3)-C(4)	1,50 (1)
N(1)-O(3)	1,13 (1)	N(4)-C(1)	1,489 (8)	C(5)-C(6)	1,519 (9)
O(1)-Co-O(2)	91,0 (3)	O(2)-N(1)-O(4)	113,4 (7)		
O(1)-Co-O(5)	89,2 (3)	O(3)-N(1)-O(4)	125,6 (8)		
O(1)-Co-O(8)	92,3 (3)	O(5)-N(2)-O(6)	117,9 (9)		
O(1)-Co-O(9)	86,1 (3)	O(5)-N(2)-O(7)	120,5 (7)		
O(1)-Co-N(4)	177,5 (2)	O(6)-N(2)-O(7)	122 (1)		
O(2)-Co-O(5)	113,2 (3)	O(8)-N(3)-O(9)	114,1 (7)		
O(2)-Co-O(8)	127,3 (3)	O(8)-N(3)-O(10)	121,1 (7)		
O(2)-Co-N(4)	89,0 (3)	O(9)-N(3)-O(10)	124,8 (8)		
O(5)-Co-O(8)	119,4 (2)	C(1)-N(4)-C(3)	106,8 (5)		
O(5)-Co-N(4)	88,6 (2)	C(1)-N(4)-C(5)	107,6 (5)		
O(8)-Co-O(9)	54,2 (3)	C(3)-N(4)-C(5)	109,1 (5)		
O(8)-Co-N(4)	89,6 (2)	C(2)-N(5)-C(4)	108,8 (6)		
O(9)-Co-N(4)	96,3 (3)	C(2)-N(5)-C(6)	107,9 (6)		
N(1)-O(2)-Co	118,7 (6)	C(4)-N(5)-C(6)	111,2 (6)		
N(2)-O(5)-Co	112,3 (5)	N(4)-C(1)-C(2)	111,6 (6)		
N(3)-O(8)-Co	103,1 (4)	N(4)-C(3)-C(4)	112,0 (5)		
N(3)-O(9)-Co	88,5 (6)	N(4)-C(5)-C(6)	111,7 (5)		
C(1)-N(4)-Co	110,9 (4)	N(5)-C(2)-C(1)	109,2 (7)		
C(3)-N(4)-Co	111,3 (4)	N(5)-C(4)-C(3)	108,6 (6)		
C(5)-N(4)-Co	111,1 (4)	N(5)-C(6)-C(5)	108,7 (5)		
O(2)-N(1)-O(3)	121,0 (8)				

Le composé étudié présentant plusieurs analogies avec $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2)(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (mailles de dimensions voisines, même groupe spatial), il a été admis, comme hypothèse de travail, que les deux structures sont isotypes. L'étude cristallographique a permis de vérifier que les deux composés ont des formules semblables mais que les géométries de leurs molécules diffèrent sensiblement. L'atome de cadmium accepte la coordination huit. Son polyèdre de coordination est une

bipyramide à base hexagonale. Les six atomes d'oxygène de la base appartiennent à trois coordinats nitrates bidentates dissymétriques et les sommets sont occupés par l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau et l'un des atomes d'azote d'un ion aza-4 azonia-1 bicyclo[2.2.2]octane. L'atome de cobalt est pentacoordiné. Les trois groupements nitrate auxquels il est lié sont monodentates et son polyèdre de coordination est une bipyramide à base triangulaire. Les angles $O(i)CoO(j)$, dans lesquels $O(i)$ et $O(j)$ sont deux sommets du triangle $O(2)O(5)O(8)$ (Fig. 1), sont compris entre $113,2(3)$ et $119,4(2)^\circ$. Les liaisons entre Co d'une part, $O(1)$, $O(2)$, $O(5)$ et $O(8)$ d'autre part, ont des longueurs proches de celles de leurs homologues dans $[Co(NO_3)_2(H_2O)_6] \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 4H_2O$ (Viostat, Khodadad & Rodier, 1981) (moyenne: 2,084 Å). $O(3)$, $O(6)$ et $O(9)$ se trouvent respectivement à 3,00 (1), 2,76 (1) et 2,44 (1) Å de l'atome métallique. La liaison $Co-N(4)$ [2,207 (5) Å] est comparable aux liaisons $Co-N$ rencontrées dans l'ion [(*o*-phénylénédiamine-tétraacétato)cobaltate(II)]⁴⁻ (McCandlish, Michael, Neal, Lingafelter & Rose, 1978) (moyenne: 2,186 Å). $O(1)$, Co, $N(4)$ et $N(5)$ sont presque alignés puisque $O(1)-Co-N(4)$ mesure $177,5(2)$ et $Co-N(4)-N(5)$ $180,0(3)^\circ$.

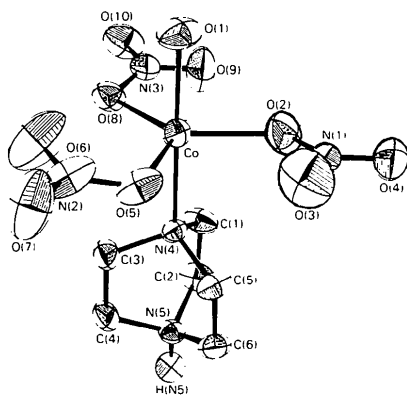


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule et numérotation des atomes. A l'exception de $H(N5)$, chaque atome est représenté par son ellipsoïde d'agitation thermique à 50% de probabilité.

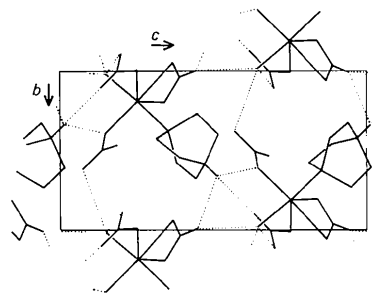


Fig. 2. Projection de la structure suivant [100]. Les traits en pointillé représentent les liaisons hydrogène $O-H \cdots O$ et $N-H \cdots O$.

La molécule organique a pratiquement la même géométrie que dans le dérivé du cadmium ou dans le perchlorate de diazonia-1,4 bicyclo[2.2.2]octane (Głowiak, Sobczyk & Grech, 1975). Les longueurs moyennes des liaisons $N-C$ et $C-C$ sont respectivement de 1,485 et de 1,503 Å et celles des angles $N-C-C$ et $C-N-C$ de $110,3$ et de $108,6^\circ$.

L'atome de cobalt est à $0,033(1)$ Å du plan $O(2)O(5)O(8)$ [plan $P(1)$]. Les trois groupements nitrate sont plans car, pour chacun d'eux, la somme des angles $O-N-O$ est égale à 360° à l'incertitude près. Les liaisons $N-O$ les plus longues sont de l'ordre de 1,28 Å. A l'exception de $N(1)-O(4)$ [1,273 (9) Å], elles concernent des atomes d'oxygène liés au métal. La liaison $N(1)-O(3)$, très courte [1,13 (1) Å], ne constitue pas une exception puisqu'une liaison de longueur comparable (1,14 Å) existe dans $K[Au(NO_3)_4]$ (Garner & Wallwork, 1970). Les angles $O-N-O$ vont de $113,4(7)$ à $125,6(8)^\circ$ et les angles dièdres que forment les plans des groupements nitrate avec $P(1)$ sont compris entre 7 et 10° environ.

Les molécules réalisent des couches parallèles à la face (001) (Fig. 2) et sont liées les unes aux autres par des liaisons hydrogène $O-H \cdots O$, $N-H \cdots O$ et $C-H \cdots O$. Ces dernières, très nombreuses, font intervenir tous les atomes de carbone de l'amine.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. World List of Crystallographic Computer Programs*, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- BÉNAZETH, S., CARRÉ, D. & LARUELLE, P. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 33–37.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GARNER, C. D. & WALLWORK, S. C. (1970). *J. Chem. Soc. A*, pp. 3092–3095.
- GŁOWIAK, T., SOBZYCK, L. & GRECH, E. (1975). *Chem. Phys. Lett.* **36**, 106–107.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MCCANDLISH, E. F. K., MICHAEL, T. K., NEAL, J. A., LINGAFELTER, E. C. & ROSE, N. J. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 1383–1394.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1362–1373.
- VIOSAT, B., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1981). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 69–73.
- VIOSAT, B., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 24–28.