

## 4-Ammonio-2,2,6,6-tétraméthylpipéridinium chromate dihydrate

Hammouda Chebbi et Ahmed Driss\*

Département de Chimie, Faculté des Sciences, 1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisie

Correspondence e-mail: ahmed.driss@fst.rnu.tn

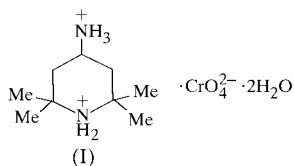
Reçu le 11 mai 2001

Accepté le 18 mai 2001

The title compound, 4-ammonio-2,2,6,6-tetramethylpiperidinium chromate dihydrate,  $(C_9H_{22}N_2)[CrO_4] \cdot 2H_2O$ , crystallizes in the monoclinic system with one organic cation and one chromate anion in the asymmetric unit, together with three independent sites for water molecules, two of which have their O atoms located on twofold axes. The structure is composed of layers built up from  $CrO_4^{2-}$  tetrahedra and water molecules alternating with  $C_9H_{22}N_2^{2+}$  cations and additional water molecules. Two types of hydrogen bonds,  $O-H \cdots O$  and  $N-H \cdots O$ , ensure the cohesion and stability of the structure.

### Commentaire

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude tant chimique que structurale de chromates associés aux cations minéraux, mais à notre connaissance peu de publications font référence à des chromates associés aux cations organiques. En effet, seulement trois chromates organiques ont déjà fait l'objet d'investigations structurales:  $(CN_3H_6)_2CrO_4$  (Cygler *et al.*, 1976) et  $C_8H_{24}N_2CrO_4 \cdot xH_2O$  ( $x = 0,5$  ou  $2$ ; Sorehkin *et al.*, 1978). Récemment nous avons étudié le chromate de 2,2-diméthylpropylènediammonium,  $(C_5H_{16}N_2)CrO_4$  (Chebbi *et al.*, 2000), où le cation organique présente une chaîne carbonnée ouverte. Le présent travail concerne un chromate associé à un cation organique cyclique: l'ion 4-ammonio-2,2,6,6-tétraméthylpipéridinium. Il s'agit du composé  $(C_9H_{22}N_2)[CrO_4] \cdot 2H_2O$ , (I).



L'unité asymétrique de la maille (Fig. 1) contient l'anion chromate  $CrO_4^{2-}$ , le cation organique  $C_9H_{22}N_2^{2+}$  et trois sites indépendants de molécules d'eau O5, O6 et O7, dont deux (O5 et O6) sont situés dans deux positions spéciales 4(e).

La structure de (I) (Fig. 2) est constituée de couches inorganiques, contenant les anions  $CrO_4^{2-}$  et les molécules d'eau O5 et O6, parallèles au plan  $(\bar{2}01)$  alternées avec des couches

organiques formées de cations  $C_9H_{22}N_2^{2+}$  et de molécules d'eau O7.

La valeur moyenne des angles  $O-Cr-O$  [ $109,5(2)^\circ$ ] correspond à un tétraèdre régulier. Les distances  $Cr-O$  et  $O-O$  varient respectivement dans les domaines  $1,620(3)$ – $1,640(2)$  et  $2,624(5)$ – $2,694(5)$  Å. Ces valeurs sont comparables à celles du même anion étudié avec d'autres types de cations (Cygler *et al.*, 1976; Stephens & Cruickshank, 1970; Riou & Roult, 1979; Khan & Baur, 1972). En effet, le calcul des indices de distortion (ID) du tétraèdre  $CrO_4$  (Baur, 1974) montre une forte distortion des distances  $O-O$  [ $ID(O-O) = 0,0092$ ] par rapport aux distances  $Cr-O$  [ $ID(Cr-O) = 0,0034$ ].

L'arrangement moléculaire contient un cation organique  $C_9H_{22}N_2^{2+}$ . Les valeurs moyennes des longueurs des liaisons  $C-N$  [ $1,517(5)$  Å] et  $C-C$  [ $1,527(6)$  Å] sont en accord avec celles rencontrées dans le composé  $(C_5H_{16}N_2)CrO_4$  (Chebbi *et al.*, 2000).

Les cations  $C_9H_{22}N_2^{2+}$  sont intercalés entre les couches inorganiques et assurent la liaison entre ces dernières grâce à des liaisons hydrogène de type  $N-H \cdots O$ . Les molécules d'eau connectent par des liaisons hydrogène de type  $N-H \cdots O$  et  $O-H \cdots O$  respectivement les groupements organiques et inorganiques. Toutes ces liaisons hydrogène assurent la stabilité et la cohésion de l'édifice cristallin.

L'alternance des couches organiques et inorganiques rencontrées dans cette structure rappelle celle observée dans le composé  $(C_5H_{16}N_2)CrO_4$  (Chebbi *et al.*, 2000). Cependant ces deux structures diffèrent par la nature des liaisons hydrogène assurant la cohésion et la stabilité des édifices cristallins. En effet, dans le composé  $(C_5H_{16}N_2)CrO_4$ , la cohésion de la structure est assurée uniquement par des liaisons hydrogène de type  $N-H \cdots O$ , par contre dans le composé (I) un autre type de liaison hydrogène est observé ( $O-H \cdots O$ ) en plus des liaisons  $N-H \cdots O$  comme nous l'avons détaillé ci-dessus. Ceci est dû à la présence des molécules d'eau dans la structure décrite dans ce travail. On remarque aussi que les couches cationiques dans les deux structures comparées diffèrent par la nature du cation orga-

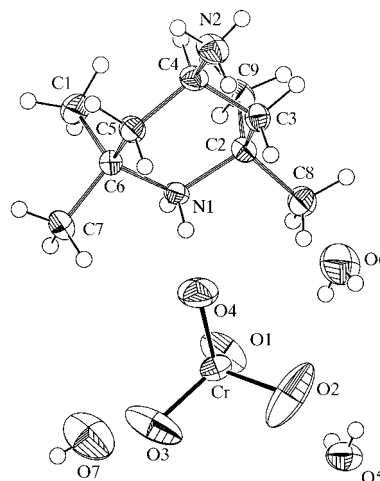
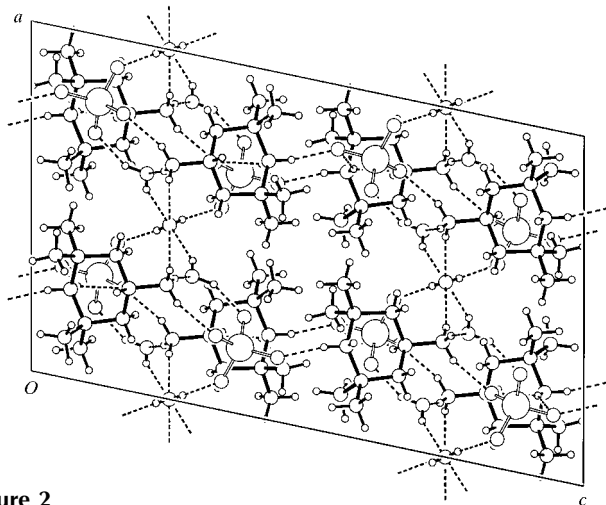


Figure 1

La structure moléculaire de (I). Les ellipsoïdes d'agitation thermique ont 50% de probabilité d'existence.

nique qui est aliphatique dans  $(C_9H_{16}N_2)CrO_4$  (l'ion 2,2-diméthylpropylènediammonium) et cyclique dans (I) (l'ion 4-ammonio-2,2,6,6-tétraméthylpipéridinium).



**Figure 2**  
Projection selon l'axe *b* (PLATON; Spek, 1990) de la structure de (I) montrant les liaisons hydrogène.

## Partie expérimentale

Le composé (I) a été préparé à partir d'un mélange de  $C_9H_{20}N_2$  (3,1 g),  $CrO_3$  (2 g) et  $H_2O$  (36 g) dans les proportions molaires respectives 1:1:100. Le mélange réactionnel obtenu est maintenu sous agitation magnétique, puis transvasé dans un cristallisateur. Après quelques jours d'évaporation à température ambiante, on obtient des cristaux en forme de plaquettes de couleur jaune.

### Données cristallines

$(C_9H_{22}N_2)[CrO_4] \cdot 2H_2O$   
 $M_r = 310,32$   
 Monoclinique,  $C2/c$   
 $a = 13,566$  (9) Å  
 $b = 9,617$  (2) Å  
 $c = 22,025$  (11) Å  
 $\beta = 101,73$  (4)°  
 $V = 2813$  (2) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 8$

$D_x = 1,465$  Mg m<sup>-3</sup>  
 Mo  $K\alpha$  radiation  
 Paramètres de la maille à l'aide  
 de 25 réflexions  
 $\theta = 2,6$ – $27^\circ$   
 $\mu = 0,83$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 293$  (2) K  
 Plaquette, jaune  
 $0,58 \times 0,29 \times 0,25$  mm

### Collection des données

Enraf–Nonius CAD-4  
 Balayage  $\omega/2\theta$   
 Correction d'absorption:  $\psi$  scan  
 (North *et al.*, 1968)  
 $T_{\min} = 0,804$ ,  $T_{\max} = 0,812$   
 3194 réflexions mesurées  
 3066 réflexions indépendantes  
 2388 réflexions avec  $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,017$   
 $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$   
 $h = -17 \rightarrow 0$   
 $k = -12 \rightarrow 0$   
 $l = -27 \rightarrow 28$   
 2 réflexions de référence  
 fréquence: 120 min  
 variation d'intensité: 0,6%

### Affinement

Affinement à partir des  $F^2$   
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,044$   
 $wR(F^2) = 0,132$   
 $S = 1,05$   
 3066 réflexions  
 204 paramètres

Traitement des atomes H: voir  
 ci-dessous  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0698P)^2 + 3,9256P]$  où  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,001$   
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,54$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,57$  e Å<sup>-3</sup>

Les atomes H ont été localisés par la synthèse de la densité électronique de différence à l'exception des atomes H des groupements méthyles et méthylènes qui ont été placés dans leurs positions calculées. Les atomes H des groupements méthyles et méthylènes ont été affinés en utilisant le 'riding model' et en fixant  $U(H) = 0,05$  Å<sup>2</sup> et

**Tableau 1**  
Paramètres géométriques (Å, °).

N1—C2	1,526 (3)	C2—C9	1,522 (4)
N1—C6	1,530 (3)	C3—C4	1,523 (4)
N2—C4	1,495 (3)	C4—C5	1,527 (4)
C1—C6	1,536 (4)	C5—C6	1,527 (4)
C2—C8	1,521 (4)	C6—C7	1,527 (3)
C2—N1—C6	120,46 (19)	N2—C4—C3	108,4 (2)
C8—C2—N1	106,2 (2)	N2—C4—C5	109,2 (2)
C9—C2—N1	110,7 (2)	C4—C5—C6	112,5 (2)
C8—C2—C3	110,5 (2)	C7—C6—C5	111,4 (2)
N1—C2—C3	107,8 (2)	C5—C6—N1	108,2 (2)
C4—C3—C2	112,7 (2)	N1—C6—C1	110,8 (2)

**Tableau 2**  
Distances et liaisons hydrogène (Å, °).

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
N1—H1N1...O1	0,82 (3)	2,45 (3)	3,161 (4)	145 (2)
N1—H1N1...O4	0,82 (3)	2,41 (3)	3,144 (4)	149 (2)
N1—H2N1...O1 <sup>i</sup>	0,89 (4)	1,87 (4)	2,750 (4)	169 (4)
N2—H1N2...O5 <sup>ii</sup>	0,80 (4)	2,11 (4)	2,897 (4)	165 (4)
N2—H2N2...O4 <sup>iii</sup>	0,89 (4)	1,97 (4)	2,801 (4)	154 (4)
N2—H3N2...O7 <sup>iii</sup>	0,85 (5)	1,91 (5)	2,745 (5)	166 (4)
O5—HO5...O2 <sup>iv</sup>	0,68 (4)	2,00 (4)	2,680 (5)	176 (3)
O6—HO6...O2 <sup>iv</sup>	0,72 (5)	2,29 (5)	3,007 (5)	174 (6)
O7—H1O7...O6 <sup>v</sup>	0,72 (4)	2,09 (4)	2,738 (5)	151 (5)
O7—H2O7...O3	0,91 (5)	1,81 (5)	2,653 (5)	153 (5)

Codes de symétrie: (i)  $\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - y, -z$ ; (ii)  $x, 1 + y, z$ ; (iii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; (iv)  $1 - x, y, \frac{1}{2} - z$ ; (v)  $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$ .

C—H = 0,96–0,98 Å. Les autres atomes H ont été affinés sans contrainte. Les atomes d'oxygène O5 et O6 de deux molécules d'eau sont situés dans deux positions spéciales 4(*e*).

Collection des données: CAD-4 EXPRESS (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); affinement des paramètres de la maille: CAD-4 EXPRESS; réduction des données: MolEN (Fair, 1990); programme(s) pour la solution de la structure: SHELXS97 (Sheldrick, 1997); programme(s) pour l'affinement de la structure: SHELXL97 (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: ORTEPIII (Burnett & Johnson, 1997) et PLATON (Spek, 1990).

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: LN1120). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

## Références

- Baur, W. H. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1195–1215.  
 Burnett, M. N. & Johnson, C. K. (1997). ORTEPIII. Version 1.0.2. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.  
 Chebbi, H., Hajem, A. A. & Driss, A. (2000). *Acta Cryst.* **C56**, e333–334.  
 Cygler, M., Grabowski, M. J., Stepień, A. & Wajzman, E. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2391–2395.  
 Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.  
 Fair, C. K. (1990). MolEN. Enraf–Nonius, Delft, Les Pays-Bas.  
 Khan, A. A. & Baur, W. H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 683–693.  
 Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.  
 North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.  
 Riou, A. & Roult, G. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2494–2499.  
 Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS97 et SHELXL97. Université de Göttingen, Allemagne.  
 Sorehkin, V. N., Tabachenko, V. V. & Serezhkina, L. B. (1978). *Himia I Himiceskaa Technol.* **21**, 292–292.  
 Spek, A. L. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, C-34.  
 Stephens, J. S. & Cruickshank, D. W. J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 437–439.