

Chromate d'éthylènediammonium

Hammouda Chebbi^{a,b} et Ahmed Driss^{a*}^aLaboratoire de Matériaux et Cristallographie, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, 2092 El Manar II, Tunis, Tunisie, and^bInstitut Préparatoire aux Études d'Ingénieur de Monastir, Rue Ibn El Jazzar, 5019 Monastir, Tunisie

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

Key indicators

Single-crystal X-ray study

T = 293 K

Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.004 \text{ \AA}$

R factor = 0.023

wR factor = 0.067

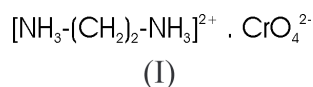
Data-to-parameter ratio = 10.3

For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

A new organic chromate, ethylenediammonium chromate, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][\text{CrO}_4]$, has been isolated. Its structure is built up from organic cations and chromate anions, which pack in columns parallel to the *a* axis. The cohesion and stability of the ionic arrangement result from a three-dimensional network of $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds.

Commentaire

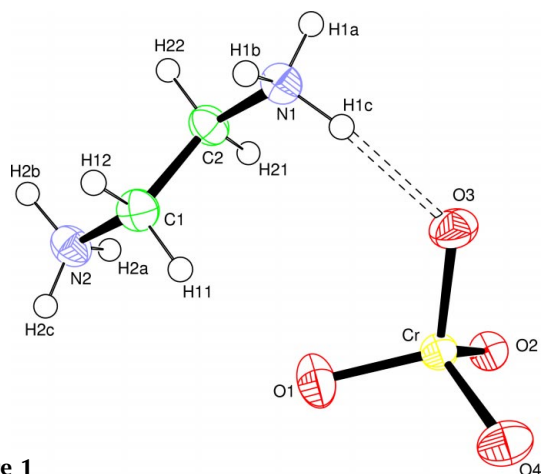
Dans le cadre d'une étude systématique de l'interaction de l'acide chromique avec des molécules organiques porteuses au moins d'un doublet libre, nous avons mis en évidence précédemment les composés suivants: chromate de 2,2 diméthylpropylènediammonium (Chebbi *et al.*, 2000), chromate de 4-ammonio-2,2,6,6-tétraméthylpipéridinium dihydrate (Chebbi & Driss, 2001), chromate de 1,4-butanediammonium (Chebbi & Driss, 2002*a*), chromate de 2-méthyl-2-propanammonium (Chebbi & Driss, 2002*b*) et chromate de 2-(cyclohex-1-ényl)-éthylammonium (Chebbi *et al.*, 2003). Notons que peu de travaux consacrés à l'étude structurale de chromates organiques sont signalés dans la littérature, on ne peut guère citer pour les amines aliphatiques que $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{CrO}_4$ (Cygler *et al.*, 1976) et $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0,5$ ou 2 ; Sorehkin *et al.*, 1978). Dans le présent travail, nous décrivons la structure cristalline du chromate d'éthylènediammonium, $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]\text{CrO}_4$, (I).



L'unité asymétrique de (I) (Fig. 1) est constituée d'un anion chromate CrO_4^{2-} et d'un cation organique $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2^{2+}$. La structure de (I) peut se décrire en termes de colonnes organiques, formées de cations éthylènediammonium, séparées par des colonnes inorganiques constituées de groupements chromates. Sur la figure 2, où la structure est représentée en projection selon l'axe [100], nous voyons qu'une colonne organique est entourée de quatre colonnes inorganiques et réciproquement.

La valeur moyenne des distances $\text{Cr}-\text{O}$ dans l'anion chromate est $1,655(2) \text{ \AA}$. Cette valeur est très voisine de celles rencontrées dans d'autres chromates (Stephens & Cruickshank, 1970; Bars *et al.*, 1977; Gerault *et al.*, 1987; Brauer *et al.*, 1991). Les angles $\text{O}-\text{Cr}-\text{O}$, dont les valeurs sont comprises entre $107,5(1)$ et $111,1(1)^\circ$, ne subissent que des faibles écarts par rapport à la valeur $109,47^\circ$ correspondante pour un tétraèdre idéal. Dans ce tétraèdre chromate on peut noter une légère dispersion des longueurs des liaisons $\text{Cr}-\text{O}$ qui s'échelonnent entre $1,623(2)$ et $1,693(2) \text{ \AA}$. On peut imputer

Reçu le 17 mai 2004
Accepté le 25 mai 2004
Internet 5 juin 2004


Figure 1

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

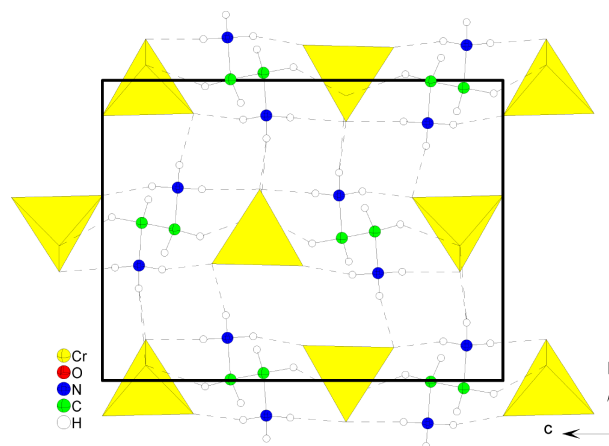
ces différences au nombre de liaisons hydrogène que peut établir l'oxygène de l'anion chromate. En effet, la longueur de la liaison la plus courte correspond à un atome d'oxygène engagé dans une seule liaison hydrogène, alors que la liaison la plus longue correspond à un oxygène triplement accepteur.

La protonation de l'éthylènediamine conduit au cation éthylènediammonium où les deux azote terminaux sont chargés positivement. La maille élémentaire en renferme quatre. Les valeurs moyennes des liaisons C–N [1,487 (3) Å] et C–C [1,518 (4) Å] sont en bon accord avec celles rencontrées dans [NH₃(CH₂)₂NH₃]₂·HPO₄ (Averbuch-Pouchot & Durif, 1987), [NH₃(CH₂)₂NH₃]₃·HP₂O₇·2H₂O (Kamoun *et al.*, 1990), [NH₃(CH₂)₂NH₃]₂·2H₂PO₄ (Kamoun *et al.*, 1989), [NH₃(CH₂)₂NH₃]₂·P₂O₇ (Kamoun *et al.*, 1992) et [NH₃(CH₂)₂N₃]₃·P₆O₁₈·2H₂O (Durif & Averbuch-Pouchot, 1989).

L'arrangement structural comprend un seul type de liaison hydrogène N–H···O. Les distances H···O et N···O sont respectivement distribuées dans les domaines 1,88 (3)–2,57 (4) Å et 2,787 (3)–3,046 (4) Å. À l'exception de l'angle N1–H1b···O1 [112 (3)°], le reste des angles N–H···O varient de 165 (3) à 175 (4)°, ce qui montre un fort caractère de la linéarité de la liaison hydrogène. La force de la liaisons hydrogène peut être interprétée selon le critère portant sur les distances N–O: N–O > 2,73 Å faible; N–O < 2,73 Å forte (Brown, 1976; Blessing, 1986). Ainsi tous les liaisons hydrogène sont considérées faibles. La structure cristalline renferme six donneurs et quatre accepteurs. L'atome O2 est triplement accepteur, l'atome O3 est doublement accepteur et les atomes O1 et O4 acceptent une seule fois l'atome d'hydrogène. La cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin sont assurées par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de type N–H···O.

Partie expérimentale

La préparation du chromate d'éthylènediammonium a été réalisée par l'addition d'une solution d'éthylènediamine dans une solution aqueuse de trioxyde de chrome dans les proportions molaires respectives 1:1. Le mélange réactionnel obtenu est mis sous agitation


Figure 2

Projection selon l'axe *a* de la structure de (I), montrant les liaisons hydrogène.

magnétique jusqu'à dissolution, puis transvasé dans une boîte de Pétri. Après une semaine d'évaporation à la température ambiante, on obtient des cristaux jaunâtre sous forme de prismes.

Données cristallines

(C₂H₁₀N₂)[CrO₄]
M_r = 178,12
 Orthorhombique, *P*2₁2₁
a = 6,6778 (13) Å
b = 8,9040 (17) Å
c = 11,876 (2) Å
V = 706,1 (2) Å³
Z = 4
D_x = 1,676 Mg m⁻³

Mo Kα radiation
 Paramètres de la maille à l'aide
 de 25 réflexions
 $\theta = 10,2\text{--}15,1^\circ$
 $\mu = 1,57\text{ mm}^{-1}$
T = 293 (2) K
 Prisme, jaune
 0,35 × 0,27 × 0,15 mm

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius
 CAD-4
 Balayage $\omega/2\theta$
 Correction d'absorption: balayage
 ψ (North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0,607$, $T_{\max} = 0,790$
 1167 réflexions mesurées
 1141 réflexions indépendantes
 1076 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,046$
 $\theta_{\max} = 28,0^\circ$
 $h = -1 \rightarrow 8$
 $k = 0 \rightarrow 11$
 $l = 0 \rightarrow 15$
 2 réflexions de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: 1,0%

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,023$
 $wR(F^2) = 0,067$
 $S = 1,13$
 1141 réflexions
 111 paramètres
 Affinement des atomes H: voir ci-dessous

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0364P)^2 + 0,1776P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0,29\text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0,28\text{ e \AA}^{-3}$
 Correction d'extinction:
 SHELXL97 (Sheldrick, 1997)
 Coefficient d'extinction: 0,034 (3)

Tableau 1

Paramètres géométriques (Å, °).

Cr–O1	1,623 (2)	N1–C2	1,489 (3)
Cr–O4	1,636 (2)	N2–C1	1,486 (3)
Cr–O3	1,670 (2)	C1–C2	1,518 (4)
Cr–O2	1,693 (2)		
O1–Cr–O4	111,1 (1)	O4–Cr–O2	109,0 (1)
O1–Cr–O3	110,9 (1)	O3–Cr–O2	108,5 (1)
O4–Cr–O3	109,7 (1)	N2–C1–C2	110,6 (2)
O1–Cr–O2	107,5 (1)	N1–C2–C1	109,0 (2)

Tableau 2

Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$N1-H1A \cdots O2^i$	0,86 (4)	1,95 (4)	2,796 (3)	171 (4)
$N2-H2A \cdots O3^{ii}$	0,85 (3)	1,95 (3)	2,789 (3)	170 (4)
$N1-H1B \cdots O1^{iii}$	0,89 (4)	2,57 (4)	3,046 (4)	112 (3)
$N1-H1B \cdots O2^{iii}$	0,89 (4)	1,99 (4)	2,873 (3)	170 (4)
$N2-H2B \cdots O4^{iv}$	0,92 (4)	1,91 (4)	2,813 (3)	165 (3)
$N1-H1C \cdots O3$	0,92 (3)	1,88 (3)	2,787 (3)	167 (3)
$N2-H2C \cdots O2^v$	0,92 (3)	1,93 (4)	2,807 (3)	175 (3)

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

Les atomes H ont été localisés par des séries de Fourier-différence, à l'exception des atomes H des groupements méthylènes qui ont été placés dans leurs positions calculées, avec C—H = 0,97 Å. Les atomes H des groupements méthylènes ont été affinés en utilisant le 'riding model' et en fixant $U_{iso}(H) = 0,05 \text{ \AA}^2$. Les atomes H2A et H2C ont été affinés avec entraves $N2-H2A = 0,87 (2) \text{ \AA}$ et $N2-H2C = 0,87 (2) \text{ \AA}$. Les autres atomes H ont été affinés sans contrainte. L'absence d'un nombre suffisant de paires de Friedel n'a pas permis un affinement fiable du paramètre de Flack (Flack, 1983) et la structure absolue n'a pas pu être déterminée.

Collection des données: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Jordanov, 1992); affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 EXPRESS*; réduction des données: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); 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* (Johnson & Burnett, 1997) et *DIAMOND* (Brandenburg, 1998); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL97*.

Références

- Averbuch-Pouchot, M. T. & Durif, A. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1894–1896.
- Bars, O., Le Marouille, J. Y. & Grandjean, D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3751–3755.
- Blessing, R. H. (1986). *Acta Cryst.* **B42**, 613–621.
- Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. Version 2.0. Crystal Impact Gbr, Bonn, Allemagne.
- Brauer, C., Jannin, M., Puget, R. & Perret, R. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 2231–2232.
- Brown, I. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 24–31.
- Chebbi, H., Ben Smail, R. & Driss, A. (2003). *J. Soc. Chim. Tunisie*, **5**, 349–359.
- Chebbi, H. & Driss, A. (2001). *Acta Cryst.* **C57**, 1369–1370.
- Chebbi, H. & Driss, A. (2002a). *Acta Cryst.* **E58**, m147–m149.
- Chebbi, H. & Driss, A. (2002b). *Acta Cryst.* **E58**, m494–m496.
- Chebbi, H., Hajem, A. A. & Driss, A. (2000). *Acta Cryst.* **C56**, e333–e334.
- Cygler, M., Grabowski, M. J., Stepen, A. & Wajzman, E. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2391–2395.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Durif, A. & Averbuch-Pouchot, M. T. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 1884–1887.
- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. Université de Marburg, Allemagne.
- Gerault, Y., Riou, A., Cudennec, Y. & Bonnin, A. (1987). *Rev. Chim. Miner.* **24**, 631–640.
- Johnson, C. K. & Burnett, M. N. (1997). *ORTEPIII*. Version 1,0,2. Université de Glasgow, Ecosse.
- Kamoun, S., Jouini, A. & Daoud, A. (1992). *J. Solid State Chem.* **99**, 18–28.
- Kamoun, S., Jouini, A., Debbabi, M. & Daoud, A. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 420–422.
- Kamoun, S., Jouini, A., Kamoun, M. & Daoud, A. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 481–482.
- Macíček, J. & Jordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- 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. (En Russe.)
- Stephens, J. S. & Cruickshank, D. W. J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 437–439.