

Hajer Khadhrani,^a Ridha Ben Smaïl,^{a,b*} Ahmed Driss^a et Tahar Jouini^a

^aLaboratoire de Matériaux et Cristallochimie, Faculté des Sciences de Tunis, 2092 El Manar II, Tunis, Tunisie, and ^bInstitut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieur de Monastir, Avenue Ibn El Jazzar, 5019 Monastir, Tunisie

Correspondence e-mail: ridha_smail@yahoo.fr

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 T = 293 K
 Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003 \text{ \AA}$
 Disorder in main residue
 R factor = 0.030
 wR factor = 0.080
 Data-to-parameter ratio = 14.2

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

$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2]\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 un nouveau dichromate organique

The structure of the title compound, *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediammonium dichromate monohydrate, $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2)\text{[Cr}_2\text{O}_7]\cdot\text{H}_2\text{O}$, can be described as an alternate stacking of inorganic and organic layers parallel to the (010) plane. Structural cohesion is established by a three-dimensional network of $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ and $\text{O}(\text{water})-\text{H} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds.

Reçu le 16 novembre 2005
 Accepté le 12 décembre 2005
 Internet 21 décembre 2005

Commentaire

La cristallographie de chromates et de dichromates organiques a pris un essor considérable ces dernières années. A notre connaissance, 23 composés ont été structurellement caractérisés jusqu'ici (Cygler *et al.*, 1976; Sorehkin *et al.*, 1978; de Bauer *et al.*, 1991; Chebbi *et al.*, 2000, 2003; Chebbi & Driss, 2001, 2002*a,b*, 2004; Srinivasan *et al.*, 2003, 2004; Pecaut & Masse, 1993; Jannin *et al.*, 1993; Lorenzo-Luis *et al.*, 1995; Fossé & Brohan, 1999; Fossé *et al.*, 1998, 2001; Sundar *et al.*, 2003; Pressprich *et al.*, 1990; Jin *et al.*, 2004; Ben Smaïl *et al.*, 2006; Khadhrani *et al.*, 2006).

La connaissance des structures cristallines et des mécanismes d'associations dans ces matériaux hybrides organiques-inorganiques peut aider à comprendre leurs propriétés physico-chimiques. C'est dans ce contexte que se situe notre étude sur la phase $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2]\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (I).

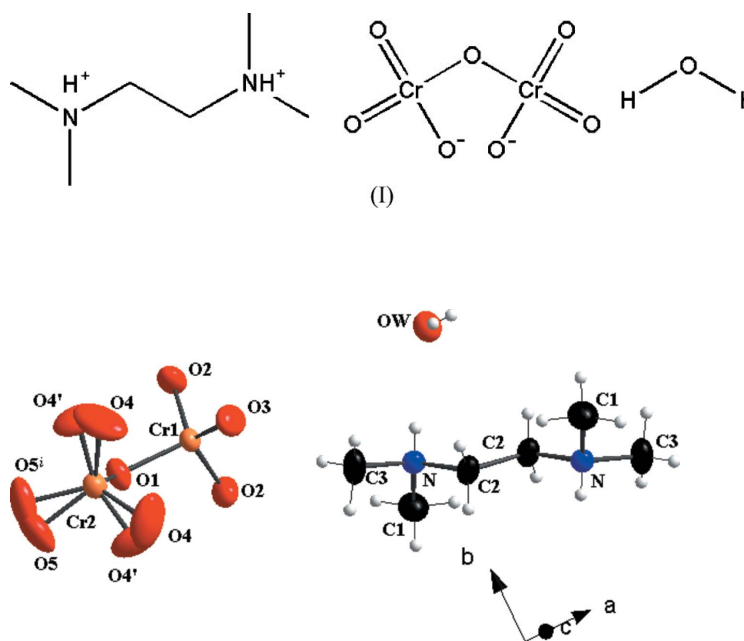


Figure 1
 Vue en perspective de la structure de (I). Les ellipsoïdes d'agitation thermique représentent 50% de probabilité de présence. Les taux d'occupation des atomes O4, O4' et O5 sont égaux respectivement à 0,62, 0,38 et 0,5.

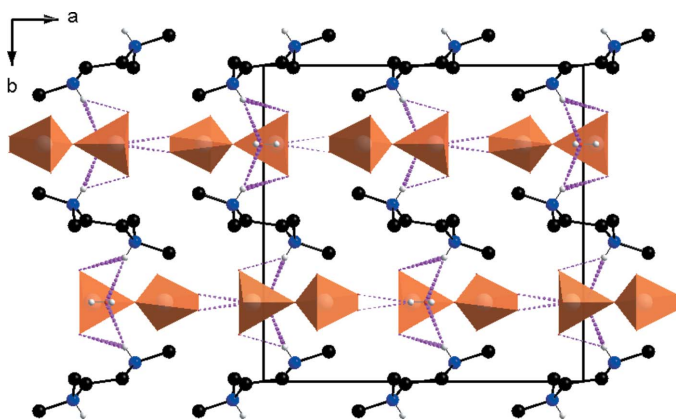


Figure 2
Projection selon l'axe c de la structure de (I), montrant les liaisons hydrogène (traits pointillés). Les atomes O4' ont été supprimés pour la clarté de la figure.

La Fig. 1 montre que la structure moléculaire du complexe (I) est constituée d'un cation organique $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]^{2+}$, d'un groupement dichromate $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ et d'une molécule d'eau. La structure de ce composé peut être décrite comme un arrangement tridimensionnel de couches organiques, formées des cations $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]^{2+}$, alternées avec des couches inorganiques, formées des anions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et des molécules d'eau. Ces deux types de couches sont parallèles au plan (010) et liées entre elles par l'intermédiaire de liaisons hydrogène de types $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ et $\text{N}-\text{H}\cdots\text{OW}$ (Fig. 2 et Tableau 1).

Une couche inorganique est formée de chaînes $[\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}]_n^{2n-}$ qui se développent selon la direction [100]. Chaque chaîne résulte de l'association des anions $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ et des molécules d'eau par l'intermédiaire de liaisons hydrogène de type $\text{OW}-\text{HW}\cdots\text{O}$ (Fig. 3 et Tableau 1). Une couche organique contient des cations $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]^{2+}$ discrets.

Les trois types de liaisons $D-\text{H}\cdots\text{A}$, décrites précédemment, sont considérées faibles (Brown, 1976; Blessing, 1986). Ces différents types de liaisons hydrogène forment un réseau tridimensionnel qui assure la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin.

L'anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est construit à partir des deux tétraèdres CrO_4 mettant en commun l'oxygène O1. Cet anion est partiellement désordonné comme le montre la Fig. 1. Ce type de désordre a été observé dans les dichromates organiques $[(\text{NH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2[\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr}_2\text{O}_7]$ (Ben Smail *et al.*, 2006) et $[(\text{C}_6\text{H}_{33})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Cr}_2\text{O}_7]$ (Fossé & Broham, 1999).

Dans le cation N,N,N',N' -tetraméthylethylènediammonium, $[(\text{CH}_3)_2\text{HN}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}(\text{CH}_3)_2]^{2+}$, les valeurs moyennes des liaisons $\text{C}-\text{N}$ [1,496 (3) Å] et $\text{C}-\text{C}$ [1,536 (4) Å] sont en bon accord avec celles rencontrées dans des composés analogues tels que $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]_3\cdot\text{C}_2\text{O}_4\cdot[\text{Cr}_2\text{O}_7]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Khadrani *et al.*, 2005), $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]\cdot 2\text{HPO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Baoueb & Jouini, 1998), $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]_2\cdot\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Thabet *et al.*, 1997) et $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2]\cdot\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gharbi *et al.*, 1996).

Le composé étudié ne correspond à aucune des phases décrites dans la littérature. Toutefois, la recherche de composés à structures présentant des aspects communs avec celle de notre composé nous a conduit aux trois sulfates

suivants: $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2)\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($P\bar{1}$; Guerfel & Jouini, 2000), $(\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($P2_12_12_1$; Guerfel & Jouini, 2001) et $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_4\text{O})_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($P2_1/c$; Muthiah *et al.*, 2004). Ces composés présentent des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène assurant la stabilité et la cohésion de la structure. On note encore une similarité de l'arrangement atomique de la partie minérale. Cette dernière est formée de chaînes $[\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]_n^{2n-}$ dans les sulfates et de chaînes $[\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}]_n^{2n-}$ dans notre dichromate.

Partie expérimentale

La préparation de ce matériau a été réalisée par addition, dans un bécher de 50 ml et sous agitation magnétique jusqu'à la dissolution complète, de 0,75 g d'oxyde de chrome anhydre (CrO_3) puis 0,2 ml de N,N,N',N' -tétraméthylethylènediamine $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ dans 20 ml d'eau distillée. Le mélange réactionnel obtenu est transvasé dans une boîte de pétri. Au bout de deux semaines et par évaporation de la solution à l'air libre et à la température du laboratoire (environ 301 K), des cristaux bruns apparaissent.

Données cristallines

$(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2)[\text{Cr}_2\text{O}_7]\cdot\text{H}_2\text{O}$
 $M_r = 352,24$
 Orthorhombique, $Pnma$
 $a = 13,266$ (3) Å
 $b = 13,146$ (3) Å
 $c = 7,821$ (1) Å
 $V = 1363,9$ (5) Å³
 $Z = 4$
 $D_x = 1,715$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation
 Paramètres de la maille à l'aide
 de 25 réflexions
 $\theta = 10,7-14,9^\circ$
 $\mu = 1,63$ mm⁻¹
 $T = 293$ (2) K
 Parallélépipède, brun
 $0,35 \times 0,27 \times 0,15$ mm

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius
 CAD-4
 Balayage $\omega/2\theta$
 Correction d'absorption: balayage
 ψ (North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0,585$, $T_{\max} = 0,767$
 2073 réflexions mesurées
 1546 réflexions indépendantes
 1315 réflexions avec $>2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,023$
 $\theta_{\text{max}} = 27,0^\circ$
 $h = -16 \rightarrow 1$
 $k = -1 \rightarrow 16$
 $l = -1 \rightarrow 9$
 2 réflexions de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: 1,0%

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,030$
 $wR(F^2) = 0,080$
 $S = 1,14$
 1546 réflexions
 109 paramètres
 Traitement des atomes H: voir au-dessous

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0383P)^2 + 0,6388P]$
 où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,039$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,27$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,50$ e Å⁻³

Tableau 1

Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).

$D-\text{H}\cdots\text{A}$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots\text{A}$	$D\cdots\text{A}$	$D-\text{H}\cdots\text{A}$
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{OW}$	0,91	2,28	2,989 (2)	134
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{O2}^i$	0,91	2,31	3,019 (2)	134
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{O1}^i$	0,91	2,65	3,248 (2)	124
$\text{OW}-\text{H1W}\cdots\text{O5}^{ii}$	0,839 (10)	2,015 (12)	2,840 (4)	168 (2)
$\text{OW}-\text{H1W}\cdots\text{O5}$	0,839 (10)	2,015 (12)	2,840 (4)	168 (2)
$\text{OW}-\text{H2W}\cdots\text{O3}^{iii}$	0,843 (10)	2,39 (3)	3,029 (4)	133 (3)

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

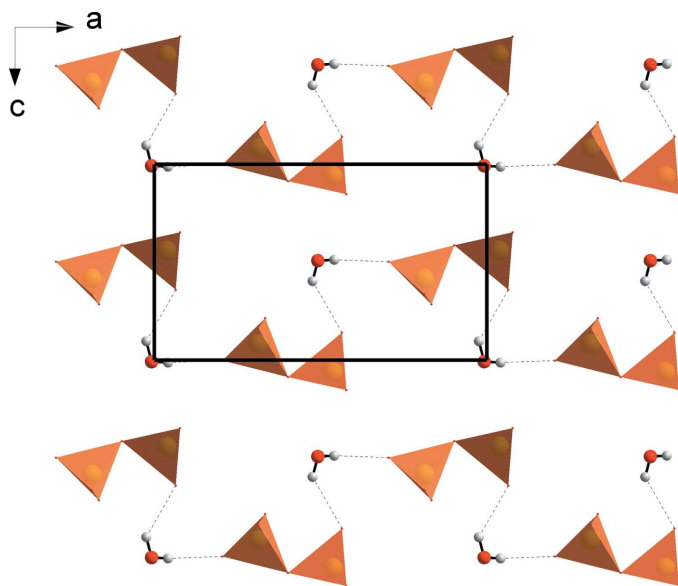


Figure 3
Projection selon l'axe *b* d'une couche inorganique de la structure de (I), montrant les chaînes $[\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n^{2-}$.

Les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau ont été affinés avec des contraintes sur les distances O—H [0,85 (1) Å] et H···H [1,39 (2) Å] ainsi que sur leurs coefficients d'agitation thermique [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{O})$]. Pour les autres atomes d'hydrogène de la structure, ils ont été introduits en position calculée (C—H = 0,96–0,97 Å et N—H = 0,91 Å) et contraints de se déplacer comme les atomes auxquels ils sont liés [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C},\text{N})$ ou $1,5U_{\text{eq}}(\text{C})$ pour méthyl-H].

Collection des données: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 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: *DIAMOND* (Brandenburg, 1998); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL97*.

Références

Baoueb, L. & Jouini, A. (1998). *J. Solid State Chem.* **141**, 343–351.

- Ben Smaïl, R., Chebbi, H., Driss, A. & Jouini, T. (2006). Publication en cours de préparation.
- Blessing, R. H. (1986). *Acta Cryst.* **B42**, 613–621.
- Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. Version 2.0. Université de Bonn, Allemagne.
- Brauer, C. de, Jannin, M., Puget, R. & Perret, R. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 2231–2232.
- Brown, I. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 24–31.
- Chebbi, H., Ben Smaïl, R. & Driss, A. (2003). *J. Soc. Chim. Tunis.* **5**, 349–359.
- Chebbi, H. & Driss, A. (2001). *Acta Cryst.* **E57**, 1369–1370.
- Chebbi, H. & Driss, A. (2002a). *Acta Cryst.* **E58**, m147–m149.
- Chebbi, H. & Driss, A. (2002b). *Acta Cryst.* **E58**, m494–m496.
- Chebbi, H. & Driss, A. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, m904–m906.
- Chebbi, H., Hajem, A. A. & Driss, A. (2000). *Acta Cryst.* **C56**, e333–e334.
- Cyglér, M., Grabowski, M. J., Stepien, A. & Wajzman, E. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2391–2395.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Fossé, N. & Brohan, L. (1999). *J. Solid State Chem.* **145**, 655–667.
- Fossé, N., Caldes, M., Joubert, O., Ganne, M. & Brohan, L. (1998). *J. Solid State Chem.* **139**, 310–320.
- Fossé, N., Joubert, O., Ganne, M. & Brohan, L. (2001). *Solid State Sci.* **3**, 121–132.
- Gharbi, A., Charfi, M. & Jouini, A. (1996). *Acta Cryst.* **C52**, 2246–2248.
- Guerfel, T. & Jouini, A. (2000). *J. Chem. Crystallogr.* **30**, 95–98.
- Guerfel, T. & Jouini, A. (2001). *J. Chem. Crystallogr.* **31**, 333–338.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. Université de Marburg, Marburg, Allemagne.
- Jannin, M., Puget, R., De Brauer, C. & Perret, R. (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 749–751.
- Jin, Z.-M., Zhang, H.-M., Wang, H.-B., Hu, M.-L. & Shen, L. (2004). *Acta Cryst.* **C60**, m572–m574.
- Khadhrani, H., Ben Smaïl, R. & Driss, A. (2006). Publication en cours de préparation.
- Lorenzo-Luis, P. A., Martín-Zarza, P., Gili, P., Arrieta, J. M., Germain, G. & Dupont, L. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 1073–1075.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Muthiah, P. T., Hemamalini, M., Bocelli, G. & Cantoni, A. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, o2038–o2040.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Pecaut, J. & Masse, R. (1993). *Acta Cryst.* **B49**, 277–282.
- Pressprich, M. R., Willet, R. D., Sheets, R. M., Pauber, W. W. & Gard, G. L. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 1635–1637.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. Université de Göttingen, Allemagne.
- Sorekhin, V. N., Tabachenko, V. V. & Serezhkina, L. B. (1978). *Himiia-IHimiceskaa Technol.* **21**, 292.
- Srinivasan, B. R., Naik, A. R., Näther, C. & Bensch, W. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, m1384–m1386.
- Srinivasan, B. R., Näther, C. & Bensch, W. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, m639–m641.
- Sundar, T. V., Parthasarathi, V., Thamotharan, S. & Sekar, K. G. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, m327–m329.
- Thabet, H., Jouini, A. & El Hassane, S. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 318–320.