

- RAUB, E. & RÖSCHEL, E. (1966). *Z. Metallk.* **57**, 470.  
 RAY, A. E. & PARSONS, L. D. (1966). Private communication.  
 RIDEOUT, S., MANLY, W. D., KAMEN, E. L., LEMENT, B. S. & BECK, P. A. (1951). *Trans. AIME*, **191**, 872.  
 SADOGOPAN, V., GATOS, H. C. & GIessen, B. C. (1965). *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1687.  
 SHOEMAKER, C. B. & SHOEMAKER, D. P. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 997.  
 SHOEMAKER, C. B. & SHOEMAKER, D. P. (1964). *Trans. AIME*, **230**, 486.  
 SHOEMAKER, C. B., SHOEMAKER, D. P. & MELLOR, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 37.  
 SHOEMAKER, D. P., SHOEMAKER, C. B. & WILSON, F. C. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 1.  
 SPOONER, F. J. & WILSON, C. G. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1533.  
 SULLY, A. H. (1951–1952). *J. Inst. Metals*, **80**, 173.  
 WATERSTRAT, R. M. & VAN REUTH, E. C. (1966). *Trans. AIME*, **236**, 1232.  
 WILSON, C. G. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 724.  
 WILSON, C. G. & SPOONER, F. J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 230.

*Acta Cryst.* (1968). B24, 196

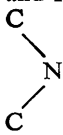
## Structure du Radical Nitroxyde Tetraméthyl-2,2,6,6-piperidinol-4-oxyle-1

PAR J. LAJZÉROWICZ-BONNETEAU

Laboratoire de spectrométrie physique, laboratoire associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 38 Grenoble, France

(Reçu le 13 juin 1967)

Crystals of 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol-1-oxide, a stable piperidine free radical, are monoclinic. The space group is *Cm* with two molecules in a cell. The structure has been determined by the (010) Patterson section and Patterson projections. The molecule, in special position, has a chair con-

formation. The group  is not planar. The molecules are associated by hydrogen bonds and form chains parallel to *a*.

### Introduction

Le tétraméthyl-2,2,6,6-pipéridinol-4-oxyle-1, ou 'tanol' (Fig. 1), est un des nombreux radicaux libres stables du type nitroxyde, hétérocycliques saturés, synthétisés et étudiés au Laboratoire de chimie organique physique (Centre d'Études Nucléaires de Grenoble).

Ces composés font actuellement l'objet de nombreuses études: propriétés chimiques, résonance paramagnétique électronique, résonance magnétique nucléaire, spectres optiques, mesures magnétiques, chaleurs spécifiques. Du point de vue cristallographique, deux études seulement sont à signaler concernant ce type de radicaux:

La structure du di-*p*-anisyl nitroxyde par Hanson (1953) (pour ce composé  $R_2NO\cdot$ , les groupements *R* étant aromatiques, les problèmes posés sont différents).

La structure en phase gazeuse par diffraction des électrons du di-*t*-butyl nitroxyde (Andersen & Andersen, 1966).

Nous désirons connaître les conformations du cycle pipéridinique et du groupement  $>NO\cdot$ , le mode d'empilement des molécules et le rôle des liaisons hydrogène, la répartition des radicaux nitroxydes dans le cristal.

### Méthodes expérimentales

#### Préparation – morphologie

Nous renvoyons, pour la préparation, à l'article de

Brière, Lemaire & Rassat (1965). Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles jaunes de 1/10 de mm<sup>2</sup> de section, de quelques millimètres de longueur; la direction d'allongement des aiguilles est l'axe *a*. Des monocristaux plus gros sont obtenus à partir d'une solution saturée d'éther de pétrole maintenue à température constante; nous pouvons découper des aiguilles selon les trois axes cristallographiques.

#### Rayons X

Les paramètres sont déterminés avec des clichés de poudre faits sur une chambre à focalisation associée à un monochromateur. La longueur d'onde est  $Co K\alpha_1$ ; l'étalon utilisé est le germanium.

Les taches de diffraction d'un monocristal sont recueillies sur des clichés de Weissenberg (équi-inclinaison). Les intensités sont mesurées visuellement: échelles d'intensité, technique à plusieurs films. Aucune correction d'absorption n'est faite.

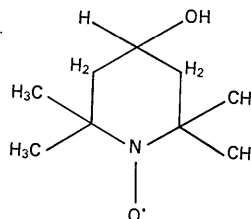


Fig. 1. Tétraméthyl-2,2,6,6-pipéridinol-4-oxyle-1.

Tableau 1. Paramètres atomiques

	$x$	$\sigma(x)$	$y$	$\sigma(y)$	$z$	$\sigma(z)$	$B$	$\sigma(B)$
O(1)	0	0,004	0		0	0,007	5,8	0,5
C(1)	0,172	0,005	0		-0,069	0,004	5,5	0,5
C(2)	0,158	0,005	0,0855	0,0009	-0,249	0,007	3,9	0,4
C(3)	0,369		0,1000	0,0016	-0,259		2,7	0,3
C(4)	0,552	0,003	0,1294	0,0016	+0,006	0,009	5,8	0,3
C(5)	0,337	0,005	0,1654	0,0018	-0,488	0,009	3,5	0,3
N	0,405	0,003	0		-0,335	0,005	1,9	0,3
O(2)	0,543	0,003	0		-0,414	0,005	3,8	0,3

### Calculs numériques

Les calculs de facteurs de structure, les séries de Fourier, les affinements par moindres carrés (matrice complète), les calculs de distances interatomiques et d'angles sont effectués à l'aide d'un ordinateur CAE 510 et des programmes de Bassi (1966).

### Spectres infrarouge

Ils sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer modèle 237 à double faisceau équipé d'un monochromateur et qui travaille de  $2,5 \mu$  à  $16 \mu$ . Les échantillons sont des dépôts cristallins obtenus par évaporation d'une goutte de solution saturée dans l'éther éthylique sur une lame de fluorine. Nous étudions l'évolution des spectres d'absorption du tanol et du tanol deutéré de la température ambiante à  $-250^\circ\text{C}$  environ.

### Resultats expérimentaux

Point de fusion:  $72^\circ\text{C}$

Maille cristalline:  $a = 7,052 \pm 0,010 \text{ \AA}$   
 $b = 14,081 \pm 0,018$   
 $c = 5,780 \pm 0,010$   
 $\beta = 118^\circ 40' \pm 10'$

Nombre de molécules par maille: 2

Densité calculée: 1,14

Coefficient de compacité (d'après Kitaigorodski, 1961): 0,69

Groupe spatial  $Cm$  (la seule loi d'extinction porte sur les taches  $hkl$  avec  $h+k=2n+1$ , ce qui conduit aux trois groupes  $C2$ ,  $Cm$  et  $C2/m$ ; seules les positions spéciales de  $Cm$  peuvent convenir pour les molécules de tanol. Par ailleurs, nous avons trouvé le tanol fortement piézoélectrique).

503 intensités appartenant aux strates  $0kl$ ,  $1kl$ ,  $2kl$ ,  $hk0$ ,  $hk1$  et  $hk2$  ont été mesurées.

Les spectres d'absorption infrarouge possèdent une bande intense à  $3410 \text{ cm}^{-1}$  tout à fait caractéristique de la vibration de valence des liaisons hydrogène. L'existence de cette bande large, mais unique, prouve qu'il n'y a vraisemblablement qu'une seule liaison hydrogène par maille élémentaire, ce que la détermination de la structure confirmera. La fréquence observée traduit une liaison hydrogène relativement faible avec une distance oxygène-oxygène de l'ordre de  $2,85 \text{ \AA}$  (Dearden, 1965). Nous ne donnons pas de détails sur cette étude qui fera l'objet d'une publication, mais nous

la signalons, car elle apporte des renseignements que nous avons utilisés au moment de la recherche de la structure.

### Détermination de la structure

Il s'agit d'une structure non centrosymétrique, sans atomes lourds. Il n'y a qu'une molécule par maille élémentaire, cette molécule possède un plan de symétrie et a, soit la forme bateau, avec liaison hydrogène intramoléculaire, soit la forme chaise, avec liaison hydrogène intermoléculaire.

Une section de Patterson par le plan  $(a, c)$  nous permet de localiser les atomes situés dans le plan de symétrie et, de là, de remonter à la structure complète. Le modèle est amélioré par des projections de séries de Fourier dont les coefficients ont des signes calculés et des amplitudes observées.

Les valeurs des facteurs de diffusion utilisées sont celles des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

L'affinement porte sur 24 paramètres de position, 8 coefficients isotropes de température, 6 coefficients de mise à l'échelle. Le groupe spatial  $Cm$  étant un groupe 'glissant', nous avons choisi arbitrairement une origine en bloquant les coordonnées  $x$  et  $z$  de C(3). L'affinement se fait en plusieurs étapes: affinement sur les coordonnées  $x$  et  $z$  à l'aide des taches  $hk0$ , puis sur les coordonnées  $y$  et  $z$  et, enfin, tridimensionnellement. Le résidu cristallographique, classique, finalement obtenu, vaut  $0,12^*$  (les intensités trop faibles pour être mesurées sont exclues de ce facteur, aucune pondération n'a été employée pour ces affinements).

Nous n'envisageons, ni de localiser théoriquement les atomes d'hydrogène, ni de chercher des coefficients d'agitation thermique anisotropes, car la proximité du point de fusion du tanol rend les conditions expérimentales mauvaises; sans doute, reprendrons-nous cette étude à basses températures. Néanmoins, les résultats obtenus nous permettent des conclusions intéressantes.

Les paramètres des atomes, leur coefficient isotrope d'agitation thermique et les écarts standards correspondants sont groupés sur le Tableau 1.

Sur le Tableau 2 sont relevés les principales distances interatomiques et les principaux angles de la molécule (voir également la Fig. 2).

\* La liste des intensités mesurées et calculées peut être fournie sur demande.

Tableau 2. Distances interatomiques et principaux angles de la molécule

O(1)C(1)	1,44 Å	O(1) C(1) C(2)	113°
C(1)C(2)	1,56	C(2) C(1) C'(2)	93
C(2)C(3)	1,54	C(1) C(2) C(3)	110
C(3)C(4)	1,52	C(2) C(3) C(4)	111
C(3)C(5)	1,54	C(2) C(3) C(5)	110
C(3)N	1,53	C(2) C(3) N	101
N O(2)	1,26	C(4) C(3) C(5)	112
O(1) $\cdots$ O(2 <sub>II</sub> )	2,94	C(3) N C'(3)	134
		C(3) N O(2)	110
		N <sub>I</sub> (O <sub>2I</sub> )O(1 <sub>II</sub> )	116
		C(1 <sub>I</sub> )O(1 <sub>I</sub> )O(2 <sub>I</sub> )	120

L'écart standard sur les distances interatomiques est de l'ordre de 0,035 Å, et sur les angles, de l'ordre de 2°.

### Description de la structure

#### La molécule

La molécule de tanol conserve dans le cristal son plan de symétrie. Le cycle a une conformation de type chaise, comme l'étude r.p.e. et infrarouge en solution l'avaient suggéré (la structure type bateau proposée par Rozantsev & Guryanova (1966) est donc à rejeter). La déformation du cycle, dont les côtés ne présentent pas de différences de longueur significatives, est importante au niveau de l'angle C(3)-N-C'(3). La valeur trouvée pour cet angle de 134° est tout à fait semblable à celle trouvée pour le di-*p*-butyl nitroxyde de 136°.

Est semblable, également, la longueur de la liaison à trois électrons N-O(2): 1,26 Å et 1,28 Å; il faut rappeler que Pauling (1960) donne, pour une liaison N-O simple, une longueur de 1,44 Å, et, pour une liaison double, 1,20 Å.

Le groupement C(3)C'(3)NO(2) n'est pas plan; l'angle que fait la liaison N-O avec le plan C(3)C'(3)N vaut 21°, et la distance de l'atome O(2) à ce plan vaut 0,3 Å; vu les écarts standards mentionnés au paragraphe précédent, ces résultats sont largement significatifs. La planéité du groupement était prise comme hypothèse dans le travail de Andersen & Andersen (1966).

L'encombrement des quatre groupements méthyl en 2,2,6,6 confère une grande stabilité au groupement nitroxyde; certaines distances entre atomes non liés de

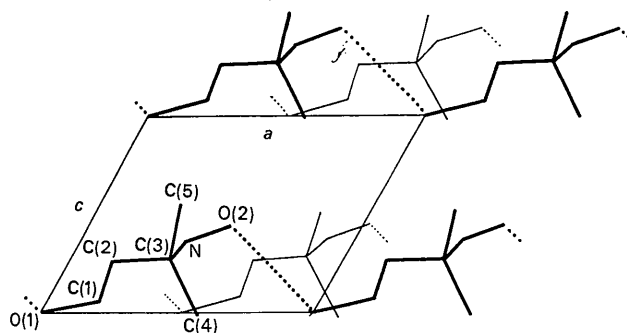


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan (a,c). En traits forts: molécules à la cote 0. En traits fins: molécules à la cote  $\frac{1}{2}$ .

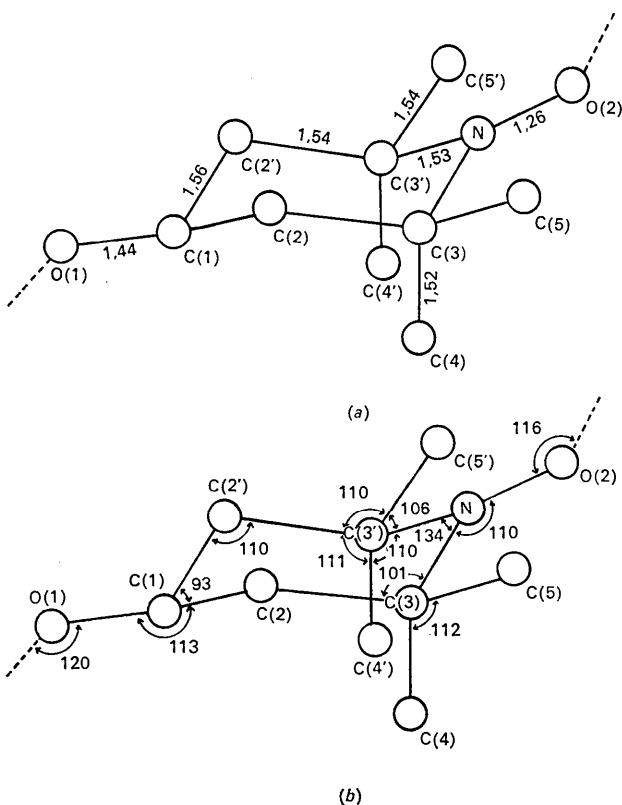


Fig. 2. (a) Distances interatomiques. (b) Angles.

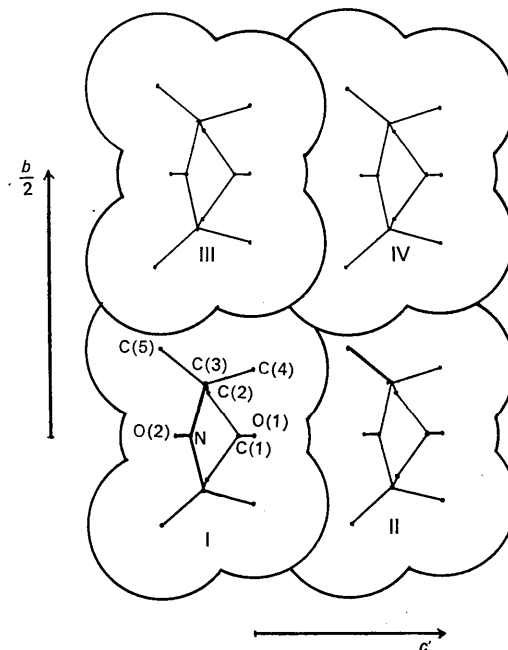


Fig. 4. Section de la structure par un plan perpendiculaire à a montrant l'assemblage des chaînes. Les cotes (Å) des molécules sont: I: 0; II: -2,77; III: 3,52; IV: 0,75.

la molécule sont particulièrement faibles: C(4)–C(5) 2,30 Å; C(5)–O(2) 2,64 Å; C(4)–N 2,39 Å; C(5)–N 2,43 Å.

#### L'enchaînement de la structure

Les molécules qui, toutes, se déduisent les unes des autres par de simples translations de réseau, forment des chaînes parallèles à l'axe cristallographique  $a$  (Fig 3).

Dans une chaîne, les molécules sont reliées par des liaisons hydrogène O(1)H...O(2). L'arrangement de ces chaînes moléculaires est représenté sur la Fig.4 qui est une section par un plan perpendiculaire à l'axe  $a$ .

La cohésion entre les chaînes est assurée par des liaisons de van der Waals. Les distances interatomiques intermoléculaires les plus courtes sont: pour les molécules I et II (ou III et IV: numérotation de la Fig.4):

C(5 <sub>II</sub> )O(1 <sub>I</sub> )	3,60 Å
C(5 <sub>II</sub> )C(1 <sub>I</sub> )	3,76
O(2 <sub>II</sub> )C(1 <sub>I</sub> )	3,41
O(2 <sub>II</sub> )C(4 <sub>I</sub> )	3,79

pour les molécules I et IV:

C(5 <sub>IV</sub> )C(4 <sub>I</sub> )	3,70 Å
---------------------------------------	--------

Cet enchaînement est tout à fait conforme à la morphologie; le bas point de fusion (73°C) s'explique compte tenu de la faible cohésion de ce cristal; liaisons hydrogènes O(1)...O(2)=2,94 Å et liaisons de van der Waals relativement longues.

Chaque molécule a dix molécules voisines; deux à la distance  $c=5,8$  Å, deux à la distance  $|a+c|=6,6$  Å,

deux à la distance  $a=7$  Å et quatre à la distance  $|(b+a)/2|=7,85$  Å.

L'arrangement des molécules dans le plan ( $a, c$ ) est très proche d'un arrangement hexagonal compact, mais l'empilement de ces plans, lui, n'est pas compact (et de ce fait, l'arrangement des chaînes ne l'est pas non plus).

Nous remercions Mesdemoiselles Candy et Puthon qui, au cours de D.E.S., ont obtenu les données expérimentales de ce travail, et Monsieur Bassi et ses collaborateurs qui ont effectué les calculs numériques.

Nous remercions également les chercheurs du Laboratoire de Chimie Organique Physique, dirigé par Monsieur le Professeur Rassat, qui nous ont fourni les cristaux, et avec lesquels nous avons eu de nombreuses discussions.

#### Références

- ANDERSEN, B. & ANDERSEN, P. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 2728.  
 BASSI, G. (1966). Thèse, Univ. de Grenoble (38), France.  
 BRIÈRE, R., LEMAIRE, H. & RASSAT, A. (1965). *Bull. Soc. chim. Fr.*, p. 3273.  
 DEARDEN, J.-C. (1965). *Nature, Lond.* 1147.  
 HANSON, A. W. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 32.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 KITAIGORODSKII, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 ROZANTSEV, E. G. & GURYANOVA, E. J. (1966). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **6**, 979.

*Acta Cryst.* (1968). B24, 199

## The Crystal Structure of the Hydrated Caesium Fluoride–Thiourea Complex

BY J. C. A. BOEYENS

*Chemical Physics Group of the National Physical and National Chemical Research Laboratories, Council for Scientific and Industrial Research, Pretoria, South Africa*

(Received 20 February 1967)

The crystal structure of the complex, CsF.4(SCN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).2H<sub>2</sub>O has been determined by three-dimensional X-ray diffraction methods. Caesium ions were found to lie in a column, segregated from the fluoride ions and enclosed by the thiourea molecules in such a manner that each caesium ion lies at the centre of a slightly distorted cube defined by eight sulphur atoms. Each fluoride ion was found to be hydrogen-bonded in an octahedral fashion to two water molecules and the amine groups of two thiourea molecules.

### Introduction

Thiourea, S=C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, forms a series of structurally related ionic complexes with salts of potassium, rubidium, caesium, ammonium, thallium(I) and lead(II), which can be classified into a number of isomorphous groups (Boeyens & Herbstein, 1966). Because of a lack

of suitable single crystals the structure type of the complexes formed by the chlorides of these cations has not yet been established. These complexes crystallize in the space group *Bbam* ( $D_{2h}^{18}$ ) and have cell dimensions of  $a \approx 32$ ,  $b \approx 13$ ,  $c \approx 8.5$  Å. The caesium fluoride complex, with space group *Ibam* and cell dimensions of  $a = 17.09$ ,  $b = 12.56$ ,  $c = 8.51$  Å, is, however, easily obtainable in