

Etude Structurale du Complexe Racémique Actif Hydraté [(+)-Coen₃(-)-Cren₃]Cl₆·6,1H₂O

PAR A. WHULER, C. BROUTY, P. SPINAT ET P. HERPIN

Laboratoire de Minéralogie Cristallographie associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 23 mai 1975, accepté le 6 juin 1975)

The crystal structure of the active racemate [(+)-Coen₃(-)-Cren₃]Cl₆·6·1H₂O has been determined by three-dimensional X-ray analysis. The lattice constants are $a = 11.524$ (3), $c = 15.484$ (6) Å and $\gamma = 120^\circ$ with two formula units in the unit cell. The space group is *P*321. The final *R* index is 0.042. The structure is composed of octahedral (+)-Coen₃³⁺ and (-)-Cren₃³⁺ cations and Cl⁻ anions linked by hydrogen bonds. The water molecules are also linked to each other and to the complex molecules by hydrogen bonds.

Introduction

Les études précédentes sur les complexes de Werner racémiques actifs se sont bornées à des considérations sur les configurations absolues (Delepine, 1939) et à des déterminations de paramètres cristallins (Andersen, Galsbøl & Harnung, 1969) conduisant à une hypothèse d'isomorphisme entre le composé racémique actif et les racémiques correspondants.

Après avoir étudié les structures des complexes racémiques (±)-Coen₃Cl₃·2,8H₂O et (±)-Cren₃Cl₃·3H₂O (Whuler, Brouty, Spinat & Herpin, 1975a), il a paru intéressant de considérer celle du racémique actif [(+)-Coen₃(-)-Cren₃]Cl₆ afin d'éclaircir la distribution des ions complexes et l'évolution éventuelle de leur géométrie. (en = éthylènediamine NH₂-CH₂-CH₂-NH₂.)

Préparations

Le racémique actif a été préparé par précipitation, à partir d'un mélange équimoléculaire des composés actifs (+)-Coen₃Cl₃·H₂O et (-)-Cren₃Cl₃·2H₂O (Andersen *et al.*, 1969), ces derniers étant obtenus selon les méthodes décrites précédemment (Whuler *et al.*, 1975b).

Une recristallisation a été effectuée par évaporation d'une solution aqueuse.

Analyses chimique et thermogravimétrique

Les pourcentages pondéraux des atomes de cobalt, chrome et chlore ont été déterminés à la microsonde électronique. Les résultats expérimentaux sont en ac-

cord avec les calculs théoriques, étant donné la précision (Tableau 1).

L'analyse thermogravimétrique, effectuée sur des cristaux réduits en poudre, met en évidence l'existence de 6,2 molécules d'eau pour une molécule [(+)-Coen₃(-)-Cren₃]Cl₆.

Etude expérimentale

Les données cristallines sont les suivantes (Whuler *et al.*, 1975c): symétrie trigonale, groupe *P*321, $a = 11,524$ (3), $c = 15,484$ (6) Å, $\gamma = 120^\circ$, $V = 1781$ Å³, $M = 794,13$, $D_c = 1,481$ g cm⁻³, $Z = 2$.

L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué sur un diffractomètre quatre cercles Philips PW 1100 en utilisant un cristal ayant la forme d'un prisme hexagonal dont les dimensions sont environ 0,3 mm.

Toutes les réflexions du type *hkl* ont été mesurées pour $4^\circ < 2\theta < 70^\circ$, par intégration en ω , avec la radiation Mo *K*α (monochromateur). La stabilité des comptages est vérifiée, toutes les 96 réflexions, par la mesure des intensités de trois raies de référence.

Les intensités sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; les effets de l'absorption sont négligés ($\mu = 13,1$ cm⁻¹). Sur 2790 réflexions indépendantes, 1817, telles que $F_{\text{obs}} > 3\sigma(F_{\text{obs}})$ sont considérées comme significatives [$\sigma(F_{\text{obs}})$ est l'écart-type sur le facteur de structure, déterminé à partir de l'erreur sur l'intensité et du facteur de stabilisation].

Affinement de la structure

Les paramètres cristallins et la distribution des intensités du composé racémique actif étant similaires à ceux des racémiques, la répartition des ions complexes, des atomes de chlore et d'oxygène ne doit pas être profondément modifiée d'un composé à l'autre. On peut envisager qu'il y ait seulement échange des atomes chrome-cobalt dans un des deux ions énantiomorphes des racémiques. Un tel arrangement est obtenu en faisant correspondre les axes *A*₂ des deux

Tableau 1. Analyse pondérale

Pourcentages et rapports pondéraux	Théoriques	Expérimentaux
Co	7,44 %	7,7 ± 0,2 %
Cr	6,56 %	6,3 ± 0,2 %
Cl	26,85 %	27,0 ± 0,4 %
Co/Cr	1,13	1,22 ± 0,07
(Co + Cr)/Cl	0,52	0,52 ± 0,02

groupes de symétrie $P\bar{3}c1$ (racémiques) et $P321$ (racémique actif), ce qui revient à effectuer une translation de $\frac{1}{2}$ de l'origine de la maille $P321$ par rapport à celle de la maille $P\bar{3}c1$ (Fig. 1).

Les positions atomiques initiales du complexe racémique actif sont donc déterminées à partir de celles du racémique en tenant compte de la translation de la maille $P321$ et en supprimant les éléments de symétrie inverse ce qui donne deux ions complexes indépendants (+)-(Coen₃)³⁺ et (-)-(Cren₃)³⁺.

Les facteurs de diffusion utilisés ont été calculés à partir des tables de coefficients déterminés par Cromer & Mann (1968). Des corrections de dispersion anormale ont été appliquées aux atomes de cobalt, chrome et chlore (Cromer & Liberman, 1970). Les affinements sont réalisés à l'aide d'*AFFINE*, programme d'affinement par moindres carrés en matrice complète, dérivé de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962).

Les positions atomiques des atomes de cobalt, chrome, chlore, azote et carbone ont, tout d'abord, été affinées, ainsi que les facteurs de température isotropes individuels: $R=0,16$. Les positions des oxygènes des molécules d'eau ont été déterminées à l'aide de sections de série-différence: elles se répartissent en cinq sites:

- deux sites généraux O(1) et O(2),
- trois sites particuliers O(3), O(4) et O(5),

O(1), O(2) et O(4) étant partiellement occupés.

L'affinement de tous les atomes autres que l'hydrogène ainsi que des facteurs de multiplicité des oxygènes conduit à $R=0,12$ en considérant une agitation thermique isotrope et $R=0,076$ en anisotrope. Des sections de série différence permettent alors de déterminer les positions des atomes d'hydrogène, tout d'abord des molécules éthylènediamine, puis des molécules d'eau. Un dernier affinement, avec des facteurs d'agitation

thermique anisotrope pour tous les atomes autres que les hydrogènes (B isotrope: Tableau 2) conduit à un $R=0,042$ pour 1817 réflexions.*

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs de multiplicité sont regroupées dans le Tableau 2; les facteurs d'agitation thermique anisotrope et les amplitudes le long des trois axes principaux des ellipsoïdes de vibration (r.m.s.) sont indiqués, pour les atomes autres que l'hydrogène, dans le Tableau 3.

Tableau 2. Paramètres atomiques ($\times 10^4$), coefficient d'agitation thermique isotrope des hydrogènes (\AA^2) et m facteur de multiplicité de l'atome

	m	x	y	z	B
Co	0,33	6666 (0)	3333 (0)	1309 (1)	
Cr	0,33	3333 (0)	6666 (0)	3707 (1)	
N(1) (Co)	1	5268 (5)	1827 (5)	573 (3)	
N(2) (Co)	1	5117 (6)	3023 (5)	2011 (3)	
N(3) (Cr)	1	4666 (8)	8109 (8)	4434 (3)	
N(4) (Cr)	1	4949 (6)	7042 (6)	2938 (3)	
C(1) (Co)	1	4027 (7)	1729 (7)	775 (4)	
C(2) (Co)	1	3852 (8)	1790 (8)	1735 (3)	
C(3) (Cr)	1	6142 (7)	8422 (7)	4235 (4)	
C(4) (Cr)	1	6099 (7)	8318 (7)	3233 (3)	
Cl(1)	1	3897 (2)	4907 (2)	1248 (1)	
Cl(2)	1	6041 (2)	5038 (2)	3728 (1)	
O(1)	0,74	1079 (12)	2195 (11)	1233 (6)	
O(2)	0,70	2083 (11)	894 (11)	3874 (6)	
O(3)	0,33	0 (0)	0 (0)	2472 (10)	
O(4)	0,10	0 (0)	0 (0)	0 (0)	
O(5)	0,17	0 (0)	0 (0)	5000 (0)	
H(N1,1)	1	5161 (70)	1072 (80)	689 (37)	1,3 (0,6)
H(N1,2)	1	5150 (70)	1900 (70)	30 (40)	1,3 (0,6)
H(N2,1)	1	4950 (90)	3700 (90)	1971 (50)	4,0 (1,6)
H(N2,2)	1	5300 (68)	2920 (80)	2500 (34)	1,2 (0,6)
H(N3,1)	1	4621 (73)	8840 (76)	4288 (41)	1,2 (0,5)
H(N3,2)	1	4590 (66)	7894 (69)	4951 (40)	1,4 (0,6)
H(N4,1)	1	4817 (71)	6355 (73)	3131 (42)	2,4 (1,2)
H(N4,2)	1	4802 (70)	7090 (78)	2416 (36)	3,0 (1,5)
H(C1,1)	1	3400 (80)	800 (80)	620 (44)	1,7 (0,8)
H(C1,2)	1	3740 (86)	2360 (90)	620 (45)	1,4 (0,6)
H(C2,1)	1	4049 (67)	1034 (75)	2000 (43)	1,0 (0,5)
H(C2,2)	1	2946 (87)	1504 (97)	1993 (39)	2,2 (1,2)
H(C3,1)	1	6801 (90)	9198 (83)	4506 (52)	3,1 (1,5)
H(C3,2)	1	6281 (92)	7742 (95)	4483 (45)	1,8 (1,1)
H(C4,1)	1	5901 (85)	9040 (80)	3120 (45)	2,1 (1,2)
H(C4,2)	1	6942 (89)	8411 (95)	2969 (38)	3,6 (1,8)
H1(O1)	0,74	1500 (100)	1730 (100)	1250 (59)	9,8 (2,8)
H2(O1)	0,74	1810 (120)	3100 (110)	1250 (56)	9,5 (2,5)
H1(O2)	0,70	1870 (110)	1000 (120)	3440 (57)	5,4 (2,4)
H2(O2)	0,70	2910 (90)	1030 (110)	3900 (60)	2,5 (1,6)
H(O3)	0,66	734 (85)	202 (152)	2679 (52)	8,1 (2,5)
H(O4)	0,20	-770 (110)	0 (0)	0 (0)	8,5 (2,8)
H(O5)	0,33	-630 (112)	0 (0)	5000 (0)	9,7 (2,9)

Résultats - description de la structure

Les distances interatomiques et les angles de valence ont été calculés par les programmes *DISTAL* (Busing,

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31192: 13 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

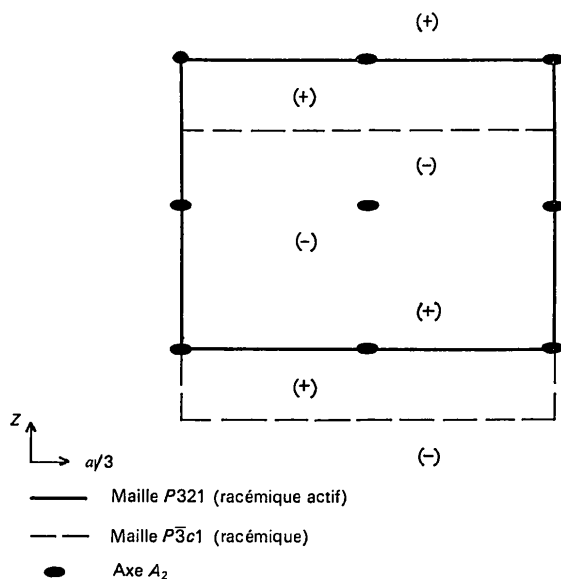


Fig. 1. Correspondance entre les mailles des complexes racémiques et racémique actif.

Martin & Levy, 1964, modifié par P. Laruelle) et *ORTEP* (Johnson, 1965). Les écarts-type ont été estimés à partir de la matrice de corrélation fournie au cours du dernier affinement.

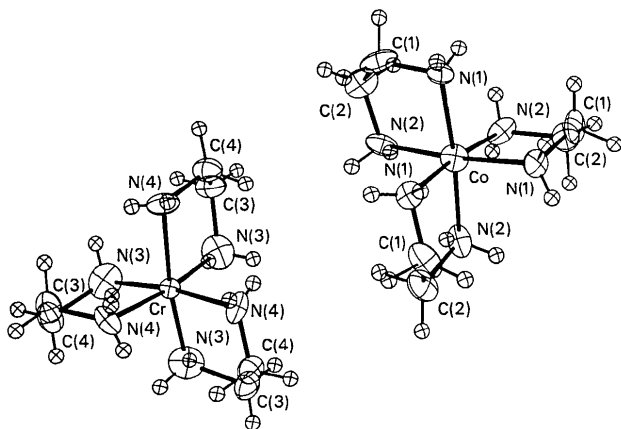


Fig. 2. Dessin des cations (+)-[Coen₃]³⁺ et (-)-[Cren₃]³⁺ par *ORTEP* (Johnson, 1965).

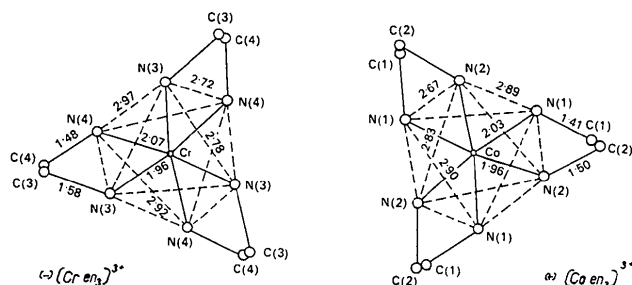


Fig. 3. Projection des octaèdres (+)-[Coen₃]³⁺ et (-)-[Cren₃]³⁺ perpendiculairement à l'axe A₃. Les distances sont exprimées en Å.

Cations complexes

La Fig. 2 représente les deux ions complexes (+)-[Coen₃]³⁺ et (-)-[Cren₃]³⁺, de configurations inverses, dessinés par *ORTEP*.

Les liaisons C-C sont sensiblement parallèles à l'axe A₃ des octaèdres: les conformations des ligands éthylènediamine sont donc du type *lel-lel-lel*. Ces cycles chélatés ne sont pas plans:

- C(1) et C(2) se situent respectivement 0,210 Å au dessous et 0,451 Å au dessus du plan Co, N(1) et N(2);
- C(3) et C(4) se trouvent respectivement 0,440 et 0,295 Å au dessous et au dessus du plan Cr, N(3) et N(4).

Les distances et angles de liaison intramoléculaires sont répertoriés dans le Tableau 4.

Tableau 4. Distances (Å) et angles (°) intramoléculaires

Ion (+)-[Coen ₃] ³⁺			
Co—N(1)	2,028 (5)	N(1)—Co—N(2)	84,2 (2)
Co—N(2)	1,965 (6)	N(1)—Co—N(2) ¹	92,7 (2)
N(1)—C(1)	1,412 (9)	Co—N(1)—C(1)	106,3 (3)
N(2)—C(2)	1,502 (9)	Co—N(2)—C(2)	112,2 (4)
C(1)—C(2)	1,506 (8)	N(1)—C(1)—C(2)	111,7 (5)
		N(2)—C(2)—C(1)	103,6 (5)
N(1)—H(N1,1)	0,84 (8)	Co—N(1)—H(N1,1)	114 (5)
N(1)—H(N1,2)	0,86 (6)	Co—N(1)—H(N1,2)	124 (5)
		C(1)—N(1)—H(N1,1)	105 (5)
		C(1)—N(1)—H(N1,2)	91 (6)
		H(N1,1)—N(1)—H(N1,2)	111 (7)
N(2)—H(N2,1)	0,89 (9)	Co—N(2)—H(N2,1)	112 (4)
N(2)—H(N2,2)	0,81 (6)	Co—N(2)—H(N2,2)	105 (5)
		C(2)—N(2)—H(N2,1)	106 (5)
		C(2)—N(2)—H(N2,2)	109 (5)
		H(N2,1)—N(2)—H(N2,2)	112 (7)
C(1)—H(C1,1)	0,98 (8)	N(1)—C(1)—H(C1,1)	101 (4)
C(1)—H(C1,2)	0,97 (8)	N(1)—C(1)—H(C1,2)	127 (5)
		C(2)—C(1)—H(C1,1)	105 (4)
		C(2)—C(1)—H(C1,2)	96 (4)
		H(C1,1)—C(1)—H(C1,2)	115 (5)
C(2)—H(C2,1)	1,08 (8)	N(2)—C(2)—H(C2,1)	99 (4)
C(2)—H(C2,2)	1,01 (9)	N(2)—C(2)—H(C2,2)	123 (7)
		C(1)—C(2)—H(C2,1)	104 (3)
		C(1)—C(2)—H(C2,2)	121 (4)
		H(C2,1)—C(2)—H(C2,2)	101 (8)

Tableau 3. Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) et amplitudes de vibration (*r.m.s.*) des atomes autres que les hydrogènes

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	R.m.s. (Å)		
Co	83 (0)	83 (1)	13 (0)	42 (0)	0 (0)	0 (0)	0,126 (1)	0,205 (1)	0,205 (1)
Cr	47 (0)	47 (1)	15 (0)	24 (0)	0 (0)	0 (0)	0,134 (1)	0,154 (1)	0,154 (1)
N(1)	71 (6)	64 (6)	18 (2)	31 (5)	-10 (3)	-17 (3)	0,113 (5)	0,194 (5)	0,204 (5)
N(2)	115 (8)	55 (5)	16 (1)	34 (5)	3 (3)	-5 (2)	0,132 (4)	0,171 (4)	0,253 (4)
N(3)	140 (10)	122 (10)	29 (2)	58 (8)	6 (4)	1 (4)	0,186 (6)	0,247 (6)	0,277 (6)
N(4)	54 (5)	116 (8)	27 (2)	48 (6)	-2 (3)	1 (3)	0,149 (4)	0,182 (4)	0,243 (4)
C(1)	77 (6)	79 (7)	29 (2)	4 (5)	-25 (3)	-5 (3)	0,125 (5)	0,204 (5)	0,284 (5)
C(2)	86 (9)	95 (9)	31 (3)	30 (8)	-1 (4)	18 (4)	0,167 (7)	0,206 (7)	0,263 (7)
C(3)	68 (6)	109 (8)	38 (3)	43 (6)	3 (3)	-10 (4)	0,176 (6)	0,205 (6)	0,251 (6)
C(4)	67 (7)	94 (8)	29 (2)	36 (7)	2 (3)	-10 (3)	0,170 (6)	0,186 (6)	0,234 (6)
Cl(1)	120 (3)	115 (3)	23 (1)	72 (2)	9 (1)	8 (1)	0,162 (3)	0,214 (3)	0,255 (3)
Cl(2)	144 (3)	127 (3)	27 (1)	92 (3)	3 (1)	-2 (1)	0,179 (3)	0,210 (3)	0,278 (3)
O(1)	104 (13)	225 (20)	121 (6)	66 (15)	-9 (9)	-28 (9)	0,23 (1)	0,33 (1)	0,40 (1)
O(2)	224 (19)	184 (15)	128 (6)	145 (14)	-74 (9)	-96 (9)	0,20 (1)	0,28 (1)	0,46 (1)
O(3)	320 (0)	320 (13)	91 (6)	160 (0)	0 (0)	0 (0)	0,33 (1)	0,40 (1)	0,40 (1)
O(4)	348 (0)	348 (55)	77 (19)	174 (0)	0 (0)	0 (0)	0,31 (2)	0,42 (2)	0,42 (2)
O(5)	493 (0)	493 (46)	61 (10)	247 (0)	0 (0)	0 (0)	0,27 (2)	0,50 (2)	0,50 (2)

Tableau 4 (suite)

Ion (-)-(Cren ₃) ³⁺			
Cr—N(3)	1,958 (8)	N(3)—Cr—N(4)	84,7 (3)
Cr—N(4)	2,066 (5)	N(4)—Cr—N(3) ²	95,3 (3)
N(3)—C(3)	1,582 (9)	Cr—N(3)—C(3)	112,3 (5)
N(4)—C(4)	1,476 (9)	Cr—N(4)—C(4)	107,4 (4)
C(3)—C(4)	1,554 (9)	N(3)—C(3)—C(4)	100,8 (6)
		N(4)—C(4)—C(3)	111,4 (6)
N(3)—H(N3,1)	0,90 (7)	Cr—N(3)—H(N3,1)	105 (4)
N(3)—H(N3,2)	0,83 (6)	Cr—N(3)—H(N3,2)	101 (4)
		C(3)—N(3)—H(N3,1)	107 (4)
		C(3)—N(3)—H(N3,2)	101 (4)
		H(N3,1)—N(3)—H(N3,2)	118 (6)
N(4)—H(N4,1)	0,79 (8)	Cr—N(4)—H(N4,1)	92 (6)
N(4)—H(N4,2)	0,83 (6)	Cr—N(4)—H(N4,2)	112 (6)
		C(4)—N(4)—H(N4,1)	121 (6)
		C(4)—N(4)—H(N4,2)	110 (6)
		H(N4,1)—N(4)—H(N4,2)	119 (8)
C(3)—H(C3,1)	0,93 (8)	N(3)—C(3)—H(C3,1)	113 (5)
C(3)—H(C3,2)	0,96 (9)	N(3)—C(3)—H(C3,2)	110 (5)
		C(4)—C(3)—H(C3,1)	120 (5)
		C(4)—C(3)—H(C3,2)	110 (4)
		H(C3,1)—C(3)—H(C3,2)	102 (6)
C(4)—H(C4,1)	0,98 (9)	N(4)—C(4)—H(C4,1)	108 (5)
C(4)—H(C4,2)	1,01 (9)	N(4)—C(4)—H(C4,2)	109 (7)
		C(3)—C(4)—H(C4,1)	97 (4)
		C(3)—C(4)—H(C4,2)	114 (4)
		H(C4,1)—C(4)—H(C4,2)	117 (8)
Molécules d'eau			
O(1)—H1(O1)	0,88 (14)	H1(O1)—O(1)—H2(O1)	102 (14)
O(1)—H2(O1)	0,96 (16)		
O(2)—H1(O2)	0,75 (14)	H1(O2)—O(2)—H2(O2)	115 (15)
O(2)—H2(O2)	0,89 (12)		
O(4)—H(O4)	0,89 (19)	H(O4)—O(4)—H(O4) ¹	120
O(3)—H(O3)	0,82 (15)	H(O3)—O(3)—H(O3) ¹	106 (11)
O(5)—H(O5)	0,73 (19)	H(O5)—O(5)—H(O5) ¹	120

Les indices correspondent aux atomes homologues suivants:

(1)	1-y	x-y	z	(4)	1-x	y-x	1-z
(2)	y-x	1-x	z	(5)	x-y	1-y	1-z
(3)	y	x	1-z				

La Fig. 3 permet de comparer les distorsions existant dans les deux octaèdres formés par les atomes d'azote des ligands: les rotations entre les deux triangles de base définissant les octaèdres sont de 4,8° pour (+)-(Coen₃)³⁺ et 5,4° pour (-)-(Cren₃)³⁺. Il faut remarquer que les deux distances indépendantes métal-azote de chaque ligand sont dissymétriques pour le racémique actif, ce qui n'était pas du tout le cas pour les composés racémiques (Whuler *et al.*, 1975a).

Molécules d'eau

La somme des occupations des sites d'oxygène conduit à une hydratation de 6,1 ± 0,2 molécules d'eau, ce qui est en accord avec les résultats d'analyse thermogravimétrique.

Pour chaque atome O(1) et O(2), il existe deux sites hydrogène, en positions générales. Par contre, pour les trois atomes O(3), O(4) et O(5), en positions particulières, les deux hydrogènes de chaque oxygène sont répartis statistiquement sur les trois positions homologues d'un seul site.

Les molécules d'eau sont regroupées dans des canaux parallèles à l'axe A₃, situés à l'origine de la maille

(Fig. 4). La cohésion, à l'intérieur des canaux, est assurée par des liaisons O—H...O (Tableaux 4, 5; Fig. 4).

Cohésion intermoléculaire

Les distances interatomiques inférieures à 4 Å ont été calculées (Tableau 6). La Fig. 5 est une projection

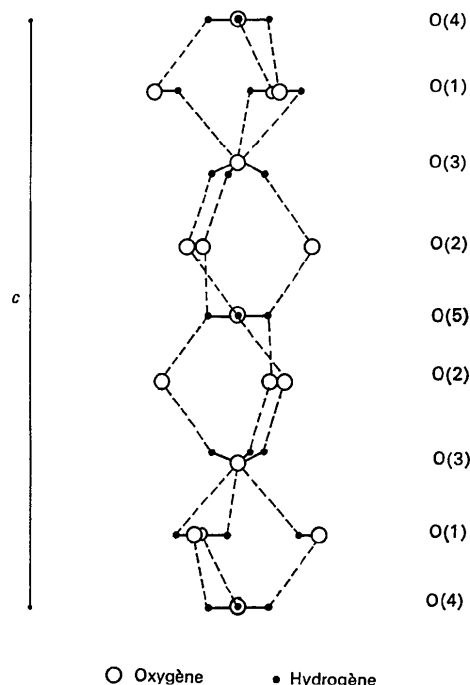


Fig. 4. Projection, perpendiculairement à [110], d'un 'canal' d'oxygène situé à l'origine de la maille. Les liaisons O—H...O sont matérialisées. Seuls les hydrogènes intervenant dans des liaisons hydrogène sont représentés.

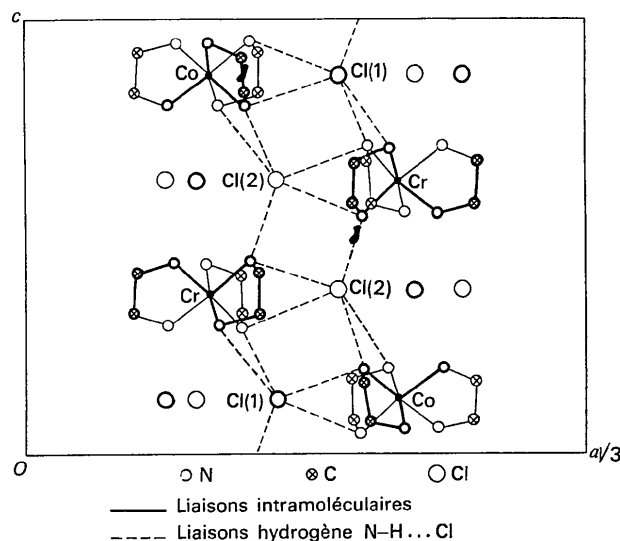


Fig. 5. Projection des molécules complexes perpendiculairement à [110]. Les atomes métalliques se trouvent dans le plan de la feuille. Les atomes et liaisons en traits gras se trouvent au dessus, ceux en traits fins au dessous de la feuille.

Tableau 5. Liaison hydrogène: distances (Å) et angles (°)

A-H...B	A...B	H...B	A-H...B
N(1) ⁴ -H(N1,2) ⁴ ...Cl(1)	3,266 (5)	2,70 (7)	124 (7)
N(2)-H(N2,1) ... Cl(1)	3,337 (5)	2,52 (9)	152 (6)
N(1) ² -H(N1,1) ² ...Cl(1)	3,341 (6)	2,51 (8)	171 (5)
N(4)-H(N4,2) ... Cl(1)	3,374 (6)	2,84 (8)	124 (8)
N(4) ² -H(N4,2) ² ...Cl(1)	3,397 (6)	2,73 (8)	139 (8)
N(3) ⁴ -H(N3,2) ⁴ ...Cl(2)	3,262 (6)	2,69 (7)	129 (7)
N(2)-H(N2,2) ... Cl(2)	3,335 (5)	2,87 (7)	119 (7)
N(3) ² -H(N3,1) ² ...Cl(2)	3,361 (7)	2,48 (7)	168 (6)
N(4)-H(N4,1) ... Cl(2)	3,364 (7)	2,70 (8)	144 (7)
N(2) ² -H(N2,2) ² ...Cl(2)	3,478 (6)	2,79 (7)	144 (7)
O(1)-H ₂ O(1) ... Cl(1)	3,19 (1)	2,26 (20)	162 (9)
O(2) ² -H ₂ O(2) ² ...Cl(2)	3,26 (1)	2,39 (12)	117 (9)
O(1)-H ₁ (O1) ... O(3)	2,91 (2)	2,66 (17)	98 (20)
O(3)-H(O3) ... O(2)	3,01 (2)	2,29 (10)	147 (20)
O(4)-H(O4) ... O(1) ¹	2,90 (1)	2,42 (17)	114 (8)
O(5)-H(O5) ² ...O(2)	2,72 (1)	2,33 (9)	115 (5)

Tableau 6. Distances (< 4Å) entre atomes non liés

Dans l'octaèdre

N(1)-N(2)	2,670 (7)	N(3)-N(4)	2,717 (9)
N(1)-N(2) ¹	2,886 (7)	N(3)-N(4) ¹	2,972 (8)
N(1)-N(1) ¹	2,905 (9)	N(3)-N(3) ²	2,776 (9)
N(2)-N(2) ¹	2,835 (9)	N(4)-N(4) ¹	2,923 (9)

Distances intermoléculaires

N(1)-Cl(1) ³	3,847 (5)	C(3)-Cl(2) ¹	3,918 (9)
N(3)-Cl(2) ³	3,870 (5)	C(3)-Cl(2)	3,922 (9)
N(4)-O(1) ¹	3,91 (1)	C(3)-Cl(2) ³	3,950 (9)
C(1)-Cl(1)	3,810 (9)	C(3)-O(2) ¹	3,35 (1)
C(1)-Cl(1) ³	3,814 (7)	C(3)-O(2) ²	3,45 (1)
C(1)-Cl(1) ¹	3,986 (9)	C(3)-O(2) ⁴	3,47 (1)
C(1)-O(1) ²	3,37 (1)	C(3)-O(5)	4,049 (9)
C(1)-O(1) ³	3,62 (1)	C(4)-Cl(1) ¹	3,505 (9)
C(1)-O(1)	3,76 (1)	C(4)-Cl(2)	3,824 (8)
C(2)-Cl(2) ¹	3,624 (6)	C(4)-Cl(2) ¹	3,991 (8)
C(2)-Cl(1)	3,645 (9)	C(4)-O(2) ²	3,52 (1)
C(2)-O(1) ²	3,32 (1)	C(4)-O(2) ¹	3,53 (1)
C(2)-O(1)	3,54 (1)	C(4)-O(1) ¹	3,55 (1)
C(2)-O(2)	3,75 (1)	C(4)-O(3)	4,08 (1)
		C(2)-O(3)	4,01 (1)
		O(1)-O(1) ¹	3,79 (2)
		O(2)-O(2) ¹	3,61 (2)
		O(2)-O(2) ⁵	3,92 (2)
		O(3)-O(4)	3,83 (2)
		O(3)-O(5)	3,91 (2)

de la maille perpendiculairement à la direction [110], explicitant la disposition des ions (+)-(Coen₃)³⁺ et (-)-(Cren₃)³⁺ dans la maille.

La cohésion entre les ions complexes s'effectue par des liaisons hydrogène du type N-H...Cl: un atome de chlore est lié à trois cations différents par l'intermédiaire de cinq liaisons hydrogène (Tableau 5; Fig. 5).

La cohésion entre les molécules complexes et les molécules d'eau est assurée, aussi, par des liaisons hydrogène, du type O-H...Cl (Tableau 5); alors que, pour les composés racémiques, seules intervenaient des forces de van der Waals.

Analyse des vibrations thermiques

Les amplitudes de vibration du racémique actif (Tableau 3) sont légèrement plus faibles que celles des

composés racémiques dans le cas de l'ion complexe, mais du même ordre de grandeur en ce qui concerne les atomes de chlore et d'oxygène (Whuler *et al.*, 1975a). Les amplitudes de vibration des atomes de chrome et de cobalt sont dirigées suivant les trois axes cristallographiques. Deux amplitudes, suivant [100] et [010] sont identiques, la troisième dirigée suivant l'axe A₃ est plus faible, surtout pour l'atome de cobalt, la vibration de l'atome de chrome restant assez proche de l'isotropie.

On retrouve les mêmes directions de vibration pour les atomes d'oxygènes situés sur des positions particulières, l'atome O(5) ayant les plus grandes amplitudes de vibration. L'agitation thermique des atomes de chlore est anisotrope; les plus faibles et les plus fortes amplitudes étant respectivement voisines de [001] et [110].

Parmi les atomes d'azote, N(3) a une agitation thermique plus forte que les autres; sa plus grande amplitude de vibration est dirigée suivant [100]. C'est en effet pour cet atome, que la distance N-C est la plus grande (1,582 Å au lieu de 1,46 Å en moyenne).

Conclusion

Le composé racémique actif

[(+)-Coen₃(-)-Cren₃]Cl₆·6,1H₂O possède une distribution atomique analogue à celles des composés racémiques correspondants. Il en diffère, essentiellement, par une dissymétrie dans les distances métal-azote et par l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires entre les molécules complexes et les molécules d'eau.

Nous remercions Monsieur B. Bachet pour sa contribution efficace apportée au cours des mesures diffractométriques et Monsieur F. Cesbron pour l'analyse thermogravimétrique.

Références

- ANDERSEN, P., GALSBOEL, F. & HARNUNG, S. E. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 3027-3037.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-306.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1895.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321-323.
- DELEPINE, M. (1939). *Helv. Chim. Acta*, **23**, 519-541.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1975a). *Acta Cryst.* **B31**, 2069-2076.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1975b). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **280**, 649-651.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1975c). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **280**, 1097-1099.