

Filiation Structurale des Complexes Triéthylènediamine $M(en)_3X_m$

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

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 3 avril 1979, accepté le 2 novembre 1979)

Abstract

A structural relationship has been established for all the tris(ethylenediamine) complexes $M(en)_3X_m$ ($M = Co^{III}$, Cr^{III} , Rh^{III}) from a synthetic work concerning 25 compounds $\{X = Cl^-, Br^-, I^-, (SCN)^-, (NO_3)^-, [Ni(CN)_5]^{3-}, [Co(CN)_6]^{3-}, [Fe(CN)_6]^{3-}, etc.\}$. The method used approximates the complex ion $[M(en)_3]^{3+}$ to a sphere of radius 4 Å; the structures can therefore be described as stacks of 'complex spheres', omitting orientations or chiralities of the complex ions in order to consider only the steric problems. Thus it can be shown that the structural arrangements of these 25 compounds are reduced to five simple models, independent of their symmetry or crystallographic cells: cubic close packing, hexagonal close packing, distorted hexagonal close packing, body-centred cubic, and a more complex model named pentagonal. This classification is based on the number of nearest-neighbour complexes surrounding one $[M(en)_3]^{3+}$ ion. There is also a correlation between the observed packing and the X ion size.

Introduction

Une étude globale des complexes $M(en)_3X_3$ [$M = Co^{III}$, Cr^{III} , Rh^{III} et $X = Cl^-, Br^-, (SCN)^-$] sous leurs formes actives, racémiques et racémique-actives, révèle que l'ensemble de ces composés se caractérise par une très grande diversité structurale. L'analyse du Tableau 1 montre en effet, que les mailles et symétries cristallines sont très disparates (cubique, quadratique, orthorhombique, monoclinique, trigonale), et qu'il est très difficile de déceler une quelconque systématique tant en fonction du métal central, que de l'ion extérieur. Seule se dégage une certaine loi d'isomorphisme entre les complexes racémiques et racémique-actifs d'une même série X^- . Il faut toutefois signaler que pour les thiocyanates, les racémiques $(\pm)-Co(en)_3(SCN)_3$ et $(\pm)-Cr(en)_3(SCN)_3$ ne sont pas, dans leurs formes stables, isomorphes, et que la règle d'isomorphisme ne peut être vérifiée que grâce à l'existence de phases peu stables conduisant à un dimorphisme.

L'objectif de ce travail est de rechercher, s'il n'existe pas au delà de cette disparité apparente, une certaine continuité dans les arrangements structuraux des complexes $M(en)_3X_3$, ce qui permettrait de ramener leur description, à quelques modèles simples bien caractéristiques.

Méthode d'analyse

Si l'on fait abstraction de tout problème de chiralité, pour ne considérer qu'un aspect purement stérique, les ions complexes $[M(en)_3]^{3+}$ peuvent être assimilés, en première approximation, à des sphères de rayon 4 Å (distance entre le métal central et l'hydrogène le plus éloigné $\sim 3,8$ Å). Dans ces conditions, l'analyse comparative des structures se ramène à l'étude d'empilements de 'sphères complexes' ayant toujours même encombrement.

Si cette approche ne s'éloigne pas trop de la réalité, il doit être possible d'appliquer les principes généraux établis par Frank & Kasper (1959), lors de travaux effectués sur des phases intermétalliques. Selon ces auteurs, un assemblage de sphères ayant sensiblement même rayon, peut toujours se décrire sous forme d'une succession de feuillets parallèles, de forte densité atomique; le réseau constituant ces feuillets est identique pour chacun d'entre eux, et le motif fondamental résulte de l'assemblage de figures simples telles que, triangles, carrés, pentagones ou hexagones.

Ayant remarqué, lors des déterminations structurales des chlorures, bromures et thiocyanates complexes, qu'il existe souvent une nette discontinuité dans les distances inter-ions complexes, il a paru intéressant d'effectuer cette étude systématique en fonction du mode d'entourage d'un ion $[M(en)_3]^{3+}$ par ses proches voisins complexes.

Nous allons tout d'abord appliquer la méthode à l'ensemble des chlorures, bromures et thiocyanates, puis nous testerons sa portée générale en élargissant l'analyse à d'autres structures, publiées par différents auteurs et comportant de nouveaux ions extérieurs X .

Tableau 1. *Mailles cristallines des complexes M(en)₃X₃*

X	Br ⁻		Cl ⁻		SCN ⁻			
	Actifs	Racémiques et racémique-actifs	Actifs	Racémiques et racémique-actifs	Actifs	Racémiques et racémique-actifs		
M	Quadratique	Trigonal	Quadratique	Trigonal	Orthorhombique	Orthorhombique = Monoclinique*		
	<i>P</i> 4 ₃ 2 ₁ 2	<i>P</i> 3̄ <i>c</i> 1	<i>P</i> 4 ₃ 2 ₁ 2	<i>P</i> 3̄ <i>c</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> <i>bca</i>		
Co ^{III}	{ 9,95 Å 16,73	{ 11,61 Å 16,00	{ 9,68 Å 16,29	{ 11,46 Å 15,48	{ 14,60 Å 14,36 17,26	{ 14,53 Å 14,18 17,37	?	
	(a)	(d)	(e)	(h), (i)	(m)	(o)		
	Orthorhombique = Cubique	Trigonal	Monoclinique	Trigonal	Orthorhombique	Orthorhombique* = Monoclinique		
	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>F</i>	<i>P</i> 3̄ <i>c</i> 1	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 3̄ <i>c</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> <i>bca</i> <i>P</i> 2 ₁ / <i>b</i>	
Cr ^{III}	{ 21,04 Å 16,46 15,34	21,71 Å	{ 11,86 Å 16,29	{ 15,08 Å 11,14 11,08 109,4°	{ 11,59 Å 15,47	{ 14,75 Å 13,51 9,20	{ 14,76 Å 14,35 17,44	{ 15,74 Å 17,77 9,46 131°
	(b)	(c)	(d)	(f)	(h)	(n)	(p)	(q)
			Trigonal	Cubique	Trigonal			
			<i>F</i> 4 ₃ 2	<i>F</i> 4 ₃ 2	<i>P</i> 3̄ <i>c</i> 1			
Rh ^{III}			21,67 Å	21,67 Å	{ 11,61 Å 15,49			
			(g)	(g)	(j)			
					Trigonal	Orthorhombique = Monoclinique		
					<i>P</i> 321	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁	
Co/Cr					{ 11,52 Å 15,48	{ 14,59 Å 14,25 17,37	{ 15,67 Å 17,71 9,39 131°	
					(k)	(p)	(r)	
					Trigonal			
					<i>P</i> 321			
Cr/Rh					{ 11,59 Å 15,52			
					(l)			
		Isomorphes		Isomorphes		Isomorphes	Isomorphes	
						(1)	(2)	

Références: (a) Nakatsu (1962); (b) Spinat, Whuler & Brouty (1979a); (c) Spinat, Whuler & Brouty (1979b); (d) Terberg (1939); (e) Iwata, Nakatsu & Saito (1969); (f) Whuler, Brouty, Spinat & Herpin (1977); (g) Whuler (1978); (h) Whuler, Brouty, Spinat & Herpin (1975); (i) Nakatsu, Saito & Kuroya (1956); (j) Whuler, Brouty, Spinat & Herpin (1976a); (k) Whuler, Brouty, Spinat & Herpin (1976b); (l) Whuler, Brouty, Spinat & Herpin (1976c); (m) Brouty (1978); (n) Brouty, Spinat & Whuler (1977); (o) Brouty, Spinat, Whuler & Herpin (1976); (p) Brouty, Spinat & Whuler (1979); (q) Brouty, Spinat, Whuler & Herpin (1977); (r) Brouty, Whuler, Spinat & Herpin (1977).

* Formes peu stables.

I. Application aux chlorures, bromures et thiocyanates complexes

Structures comportant un seul type de sites à 12 voisins

Cet entourage caractérise les ions complexes de l'ensemble des composés thiocyanates.

(±)-Co(en) ₃ (SCN) ₃	orthorhombique	} isomorphes
[(+)-Co(en) ₃ (-)-Cr(en) ₃](SCN) ₆	orthorhombique	
(±)-Cr(en) ₃ (SCN) ₃	monoclinique	} isomorphes
[(+)-Co(en) ₃ (-)-Cr(en) ₃](SCN) ₆	monoclinique	
(-)-Cr(en) ₃ (SCN) ₃	orthorhombique.	

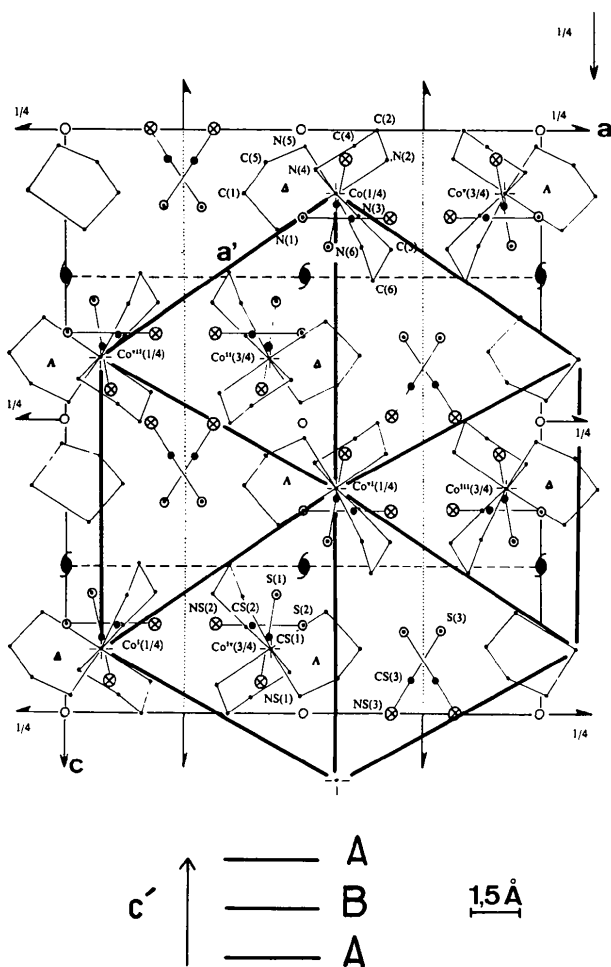
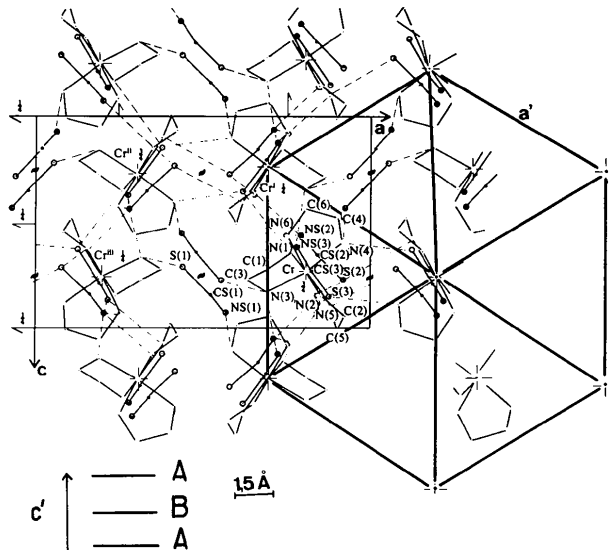
En appliquant la méthode décrite précédemment, on peut montrer (Figs. 1, 2, 3) que ces structures se

ramènent toutes à une succession de feuillets d'ions complexes, à l'intérieur desquels les sphères, quasiment au contact (approximation < 1 Å), forment un réseau hexagonal très peu déformé. L'empilement de ces feuillets est de type hexagonal compact (ABAB...) pour les composés orthorhombiques, et du type cubique compact (ABCA...) pour les composés monocliniques. Les caractéristiques reportées dans le Tableau 2, montrent que ces arrangements demeurent très proches des empilements compacts théoriques (c'/a' théo. CC = 2,45 et c'/a' théo. HC = 1,63).

Le motif se ramène donc simplement, dans ce cas, à l'assemblage de triangles.

Tableau 2. Caractéristiques des feuillets structuraux de 'sphères complexes'

Composés	Arrangement	Feuillets	d (Å) Distances entre deux feuillets	a' (Å) Distances inter-ions complexes	c'/a'	Géométrie du motif fondamental	
						Triangles	Pentagones
$(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3$ monoclinique	Cub. comp.	(110)	$7,53 = c'/3$	9,0 (8,4-9,5)	2,51	$60 \pm 3^\circ$	
$(\pm)\text{-Co(en)}_3(\text{SCN})_3$ orthorhombique	Hex. comp.	(010)	$7,09 = c'/2$	8,5 (8,3-8,7)	1,67	60 ± 3	
$(-)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3$ orthorhombique	Hex. comp.	(010)	$6,75 = c'/2$	8,9 (8,5-9,2)	1,52	60 ± 3	
$(+)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3$ monoclinique	Hex. comp. déformé	(010)	$5,55 = c'/2$	10,0 (7,75-11,3)	1,11	60 ± 16	
$(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3$ trigonal	Hex. comp. déformé	(001)	$3,87 = c'/2$	11,6	0,67	60	
$(+)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3$ quadratique	Cub. centré	$(1\bar{1}0)$	$6,84 = c'/2$	8,0 (7,9-8,1)	1,70	60 ± 1	
$(+)\text{-Cr(en)}_3\text{Br}_3$ orthorhombique	Pentagonal	(010)	$8,23 = c'/2$	8,7 (7,7-9,7)	1,89	60 ± 5	$108 \pm 8^\circ$
$(-)\text{-Rh(en)}_3\text{Cl}_3$ cubique	Pentagonal	$(1\bar{1}0)$	$7,65 = c'/2$	8,5 (7,7-9,4)	1,80	60 ± 7	108 ± 7

Fig. 1. Arrangement structural de $(\pm)\text{-Co(en)}_3(\text{SCN})_3$.Fig. 2. Arrangement structural de $(-)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3$.**Structures comportant un seul type de sites à 14 voisins**

On observe un tel environnement pour un très grand nombre de chlorures et bromures complexes. Il regroupe deux types d'arrangement:

Hexagonal compact déformé

$(\pm)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3$	trigonal	} isomorphes
$(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3$	trigonal	
$(\pm)\text{-Rh(en)}_3\text{Cl}_3$	trigonal	
$[(+)\text{-Co(en)}_3(-)\text{-Cr(en)}_3]\text{Cl}_6$	trigonal	
$[(+)\text{-Cr(en)}_3(+)\text{-Rh(en)}_3]\text{Cl}_6$	trigonal	
$(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Br}_3$	trigonal	
$(\pm)\text{-Co(en)}_3\text{Br}_3$	trigonal	
$(+)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3$	monoclinique	

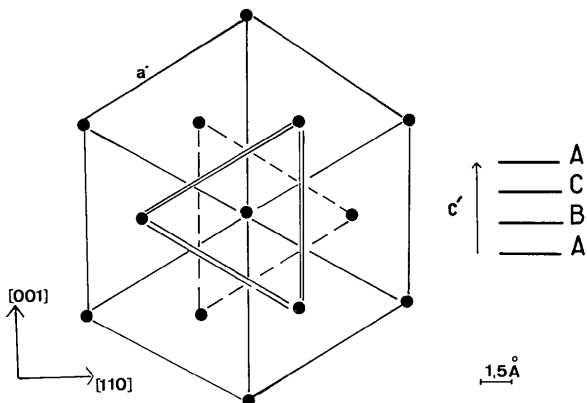
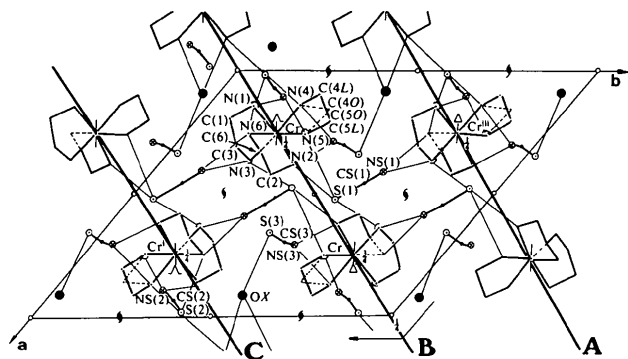


Fig. 3. Arrangement structural de $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3$.

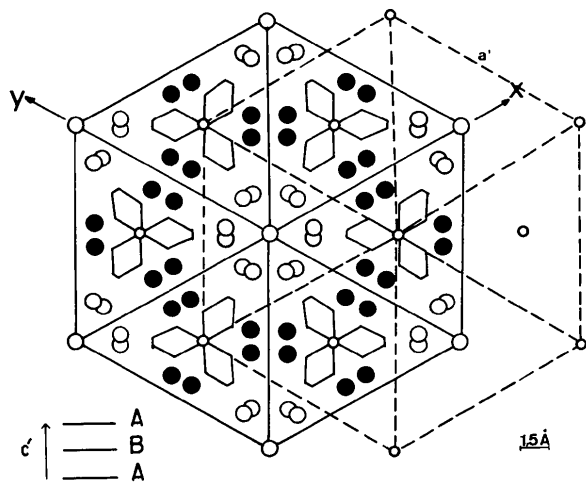


Fig. 4. Arrangement structural de $(\pm)\text{-M(en)}_3\text{Cl}_3$.

Cubique centré

$(+)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3$ quadratique } isomorphes.
 $(+)\text{-Co(en)}_3\text{Br}_3$ quadratique }

Malgré leur symétrie trigonale, les halogénures racémiques (Cl^- et Br^-) ne possèdent qu'un empilement compact déformé, leur conférant ainsi une compacité beaucoup plus faible que celle observée pour les thiocyanates. Ce phénomène provient à la fois, d'un

net allongement, à l'intérieur des feuillets, de la distance (a') inter-ions complexes, et d'un tassement du paramètre d'empilement (c') (Tableau 2, Fig. 4). Ainsi à l'environnement habituel (12 voisins) caractérisant un empilement hexagonal compact, vient s'ajouter, pour un ion complexe situé par exemple dans un plan A, deux voisins appartenant respectivement aux deux plans A les plus proches. Un arrangement du même type se retrouve dans la structure de $(+)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3$ dont la symétrie monoclinique introduit une déformation supplémentaire: son réseau hexagonal présente en effet une forte obliquité et une assez grande dispersion des distances inter-ions complexes (Tableau 2 et Fig. 5).

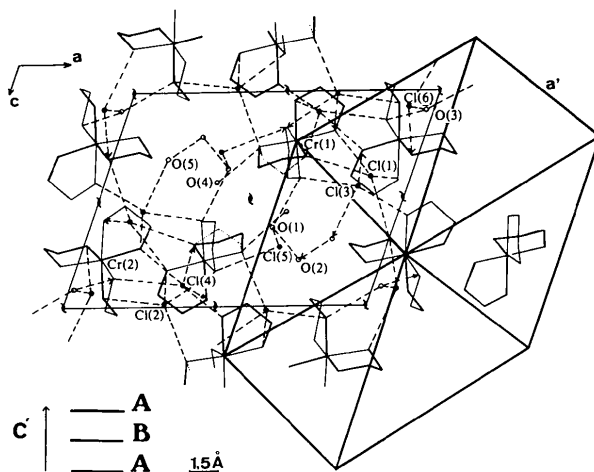


Fig. 5. Arrangement structural de $(+)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3$.

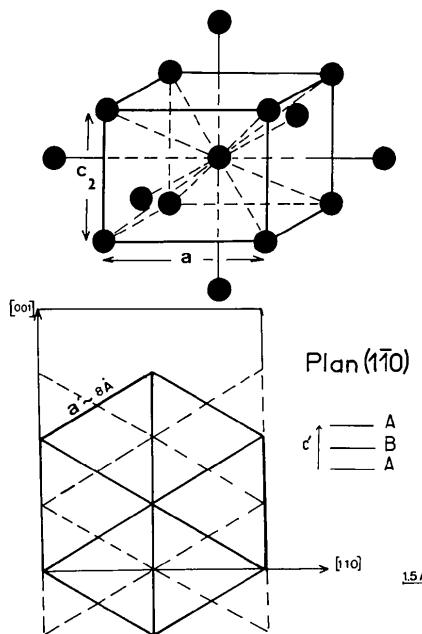


Fig. 6. Arrangement structural de $(+)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3$.

Dans ce mode d'arrangement hexagonal compact déformé, les sphères complexes ne sont plus systématiquement en contact.

Les structures de type cubique centré, légèrement déformé (Fig. 6) peuvent encore se ramener à une succession $ABAB\dots$ de feuillets hexagonaux; toutefois, les feuillets B ont, dans ce cas, subi un glissement $a'\sqrt{3}/6$ ($\sim 2,3$ Å) par rapport au mode d'empilement hexagonal compact (Fig. 6). Les caractéristiques de cet assemblage (Tableau 2) montrent que les sphères restent sensiblement en contact, à l'intérieur d'un feuillet.

Le motif de base observé pour ce type d'arrangement à 14 proches voisins (six dans le plan de l'ion complexe + quatre dans chacun des deux plans adjacents) correspond toujours à l'assemblage de triangles.

Structures comportant deux types de sites à 12 et 16 voisins

Cette catégorie concerne les complexes

(+)-Cr(en)₃Br₃ orthorhombique

(-)-Rh(en)₃Cl₃ cubique.

Leur charpente structurale résulte d'une succession $ABAB\dots$ de feuillets d'ions complexes, à l'intérieur desquels le réseau de sphères définit un motif constitué de deux pentagones associés à deux triangles (Whuler, 1978; Spinat, Whuler & Brouty, 1979a). Les pentagones de deux plans consécutifs A et B sont en position d'antiprisme (Fig. 7). Contrairement aux composés précédemment étudiés, cet empilement $ABAB\dots$ n'englobe pas tous les ions complexes de la structure: des feuillets supplémentaires (P_2), de faible densité atomique (Fig. 7), viennent s'insérer entre A et

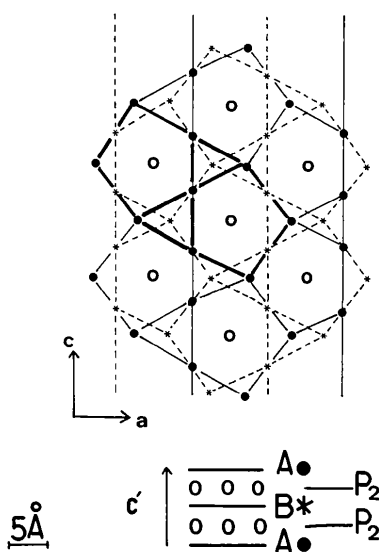


Fig. 7. Arrangement structural de (+)-Cr(en)₃Br₃.

B . Leurs ions complexes occupent alors le centre de l'antiprisme pentagonal défini par l'empilement $ABAB$. Un tel arrangement entraîne une différenciation dans le mode d'environnement des ions complexes. Les plans A (ou B) se caractérisent par deux types de sites à 12 ou 16 voisins. Les sites à 12 voisins se projettent au milieu des côtés des pentagones (quatre voisins dans le plan A + deux dans chacun des plans P_2 adjacents + deux dans chacun des plans B voisins). Les sites à 16 voisins se projettent au centre de gravité des triangles (quatre voisins dans le plan A + trois dans chacun des plans P_2 adjacents + trois dans chacun des plans B voisins). Les plans P_2 ne contiennent que des sites à 12 voisins (cinq dans le plan A adjacent + cinq dans le plan B adjacent + un dans chacun des plans P_2 voisins). Dans la suite de l'exposé, nous appellerons 'pentagonal' ce mode d'arrangement structural.

Filiation structurale

Les structures des 17 complexes, analysées ici, se ramènent donc simplement à cinq modes d'arrangement distincts (Fig. 8). La parenté structurale, reliant les empilements à motifs triangulaires (types à 12 et 14 voisins) est facile à établir, puisque l'arrangement cubique compact n'est qu'une variante de l'hexagonal compact, qui lui-même, déformé ou translaté, conduit à l'hexagonal compact déformé ou au cubique centré. L'arrangement dit pentagonal semblerait, *a priori*, exclu de cette filiation, puisque son motif fondamental est de toute autre nature. Or il est possible de montrer (Fig. 9) que de légers déplacements ($< 2,5$ Å) des ions complexes à l'intérieur des feuillets A , B , suffisent à transformer un empilement $ABAB\dots$ de type cubique centré, en un empilement $ABAB\dots$ de type pentagonal. Il existe ainsi une filiation structurale continue permettant de relier entre eux les cinq modes d'arrangements qui caractérisent les structures de l'ensemble des complexes $M(en)_3X_3$ [$X = Cl^-$, Br^- , $(SCN)^-$]. Il faut noter que l'assemblage de type cubique centré tient une place particulière dans cette filiation, puisqu'il joue un rôle charnière entre les arrangements à motifs triangulaires et ceux à motifs 'pentagones + triangles' (Fig. 8).

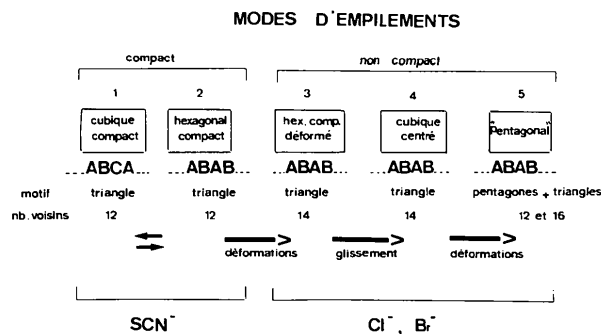


Fig. 8. Filiation structurale.

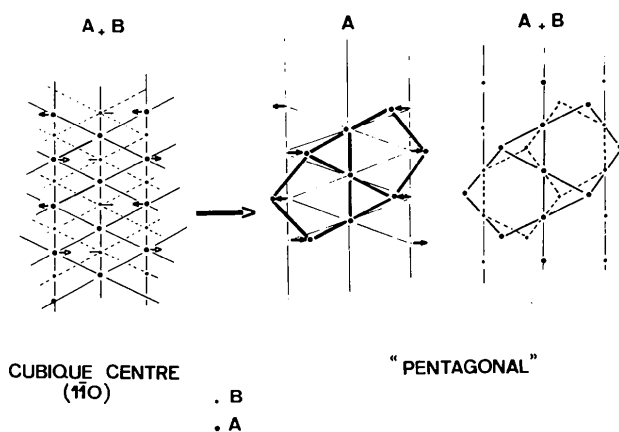


Fig. 9. Transformation d'un arrangement de type cubique-centré, en un arrangement de type pentagonal.

Jusqu'à maintenant, cette synthèse de résultats structuraux n'a fait intervenir que les dispositions relatives des ions complexes. Il apparaît cependant que les éléments extérieurs X jouent un rôle non négligeable dans cette filiation. En effet, seuls les thiocyanates complexes possèdent un mode d'assemblage compact, tandis que les chlorures et bromures se répartissent dans l'ensemble des arrangements non compacts (Fig. 8). Les ions $(\text{SCN})^-$, Cl^- et Br^- sont tous de petite taille par rapport aux ions $[\text{M}(\text{en})_3]^{3+}$, mais ils diffèrent entre eux par leur encombrement stérique, puisque les halogénures sont sphériques et le thiocyanate cylindrique (Fig. 10). Or les cavités, définies par un empilement compact de sphères de rayon $\sim 4 \text{ \AA}$, peuvent accueillir des éléments interstitiels sphériques de rayon maximum $\sim 2 \text{ \AA}$ pour les cavités octaédriques, et $\sim 1 \text{ \AA}$ pour les cavités tétraédriques. Comme pour satisfaire à la formule chimique $\text{M}(\text{en})_3\text{X}_3$, les ions extérieurs X occupent nécessairement toutes les cavités, il apparaît dès lors, que la petite dimension des cavités tétraédriques rend totalement incompatible l'existence d'un arrangement compact, avec des ions tels que Cl^- et Br^- . L'encombrement stérique de ces derniers provoque donc un élargissement de l'ensemble des cavités, entraînant ainsi la déformation du réseau et l'existence d'arrangements structuraux non compacts. Par contre, il est possible de montrer (Brouty, 1978) que la forme allongée des thiocyanates permet leur insertion dans toutes les cavités d'un empilement compact, y compris

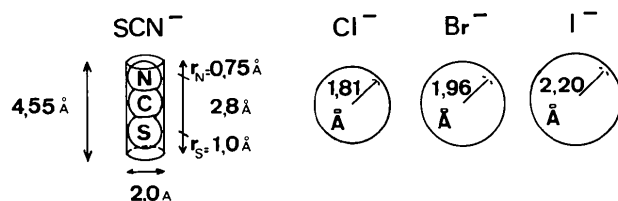


Fig. 10. Dimensions des ions extérieurs X^- .

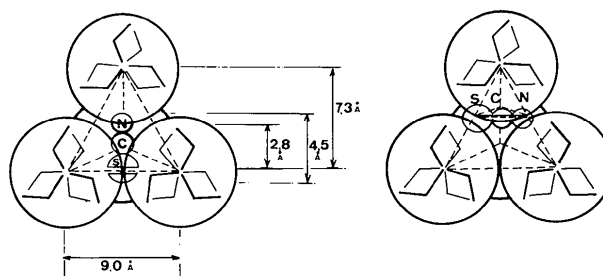


Fig. 11. Insertion des ions $(\text{SCN})^-$ dans les cavités tétraédriques d'un arrangement compact d'ions $[\text{M}(\text{en})_3]^{3+}$.

les cavités tétraédriques (Fig. 11). Cette discussion met donc en évidence qu'il existe une corrélation entre la nature de l'ion extérieur X et le mode d'arrangement structural des ions complexes.

II. Portée générale de la filiation, extension à d'autres complexes $\text{M}(\text{en})_3\text{X}_m$

Il est possible de tester la portée générale de cette filiation, en appliquant le mode d'analyse structurale utilisé précédemment à d'autres exemples aussi divers que:

$(+)-\text{Co}(\text{en})_3(\text{NO}_3)_3$	(Witiak, Clardy & Martin, 1972)
$(+)-\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{NaCl}$	(Nakatsu, Shiro, Saito & Kuroya, 1957)
$(\pm)-[\text{Co}(\text{en})_3][\text{SnCl}_3]\text{Cl}_2$	(Haupt, Huber & Preut, 1976)
$(\pm)-\text{Cr}(\text{en})_3\text{I}_3$	(Alcock, de Meester & Kemp, 1978)
$(\pm)-\text{Co}(\text{en})_3\text{I}_3$	(Whuler, Spinat & Brouty, 1980)
$(\pm)-[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{CN})_6]$	(Raymond & Ibers, 1968)
$(\pm)-[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5]$	(Raymond, Corfield & Ibers, 1968)
$(\pm)-[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]$	(Bok, Leipoldt & Basson, 1972).

Le Tableau 3 montre que les arrangements de tous ces composés s'intègrent parfaitement à la filiation établie à partir des seuls chlorures, bromures et thiocyanates complexes. En effet, $(+)-\text{Co}(\text{en})_3(\text{NO}_3)_3$ présente dans le plan (010) un arrangement hexagonal compact; les chlorures complexes, ayant une molécule étrangère supplémentaire, s'affilient au mode d'empilement hexagonal compact déformé [plan (010)]; les iodures appartiennent au type cubique centré $\{(\pm)-\text{Co}(\text{en})_3\text{I}_3$ feuillet (001), $(\pm)-\text{Cr}(\text{en})_3\text{I}_3$ feuillet (100)]; enfin, les composés possédant des ions extérieurs complexes, s'apparentent aux assemblages cubique centré $\{(\pm)-[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{CN})_6]$, feuillet (010) ou pentagonal $\{(\pm)-[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5]$, feuillet (010) et $(\pm)-[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]$, feuillet (001)].

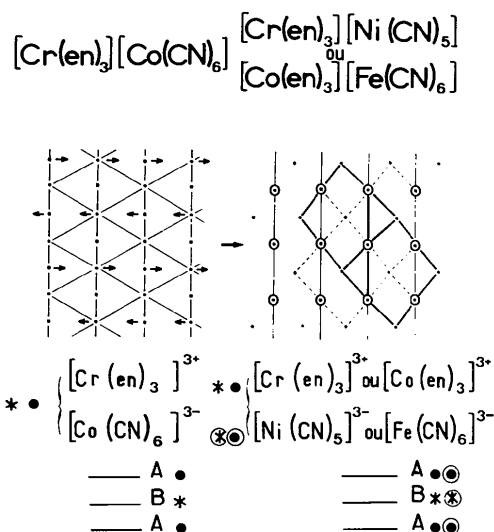
Ces résultats confirment le critère stérique évoqué précédemment. En effet $(\text{NO}_3)^-$, de petite taille et d'encombrement non sphérique, permet, comme $(\text{SCN})^-$, un empilement de type compact. Par contre I^- , comme Cl^- et Br^- , impose aux sphères complexes un assemblage de type non compact. Il faut souligner

Tableau 3. Filiation structurale des complexes

$M(en)_3X_m$		Symétrie	Nombre de voisins	Mode d'arrangement	
Composés					
$(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3$		$P2_1/b$	12	Cubique compact	
$[(+)\text{-Co(en)}_3(-)\text{-Cr(en)}_3](\text{SCN})_6$		$P2_1$	12		
$(\pm)\text{-Co(en)}_3(\text{SCN})_3$		$Pbca$	12	Hexagonal compact	
$[(+)\text{-Co(en)}_3(-)\text{-Cr(en)}_3](\text{SCN})_6$		$P2_12_12_1$	12		
$(-)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3$		$P2_12_12_1$	12		
$(+)\text{-Co(en)}_3(\text{NO}_3)_3$		$P2_12_12_1$	12		
$(+)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3$		$P2_1$	14	Hexagonal compact déformé	
$(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3$		$P\bar{3}c1$	14		
$(\pm)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3$					
$(\pm)\text{-Rh(en)}_3\text{Cl}_3$					
$(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Br}_3$					
$(\pm)\text{-Co(en)}_3\text{Br}_3$					
$[(+)\text{-Co(en)}_3(-)\text{-Cr(en)}_3]\text{Cl}_6$		$P321$	14		
$[(+)\text{-Cr(en)}_3(+)\text{-Rh(en)}_3]\text{Cl}_6$					
$(\pm)\text{-[Co(en)}_3]\text{[SnCl}_3\text{]Cl}_2$		$Pbca$	14		
$(+)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{NaCl}$		$P3$	14		
$(+)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3$		$P4_32_12$	14	Cubique centré	
$(+)\text{-Co(en)}_3\text{Br}_3$					
$(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{I}_3$		$Pbca$	14		
$(\pm)\text{-Co(en)}_3\text{I}_3$					
$(\pm)\text{-[Cr(en)}_3]\text{[Co(CN)}_6]$		$I2/a$	14		
$(\pm)\text{-[Cr(en)}_3]\text{[Ni(CN)}_5]$		$P2_1/c$	18		Pentagonal
			10		
$(\pm)\text{-[Co(en)}_3]\text{[Fe(CN)}_6]$		$P2_1/n$	18		
			10		
$(+)\text{-Cr(en)}_3\text{Br}_3$		$P2_12_12_1$	16		
			12		
$(-)\text{-Rh(en)}_3\text{Cl}_3$		$F4_32$	16		
			12		

que dans l'arrangement cubique-centré des iodures complexes, les sphères $[M(en)_3]^{3+}$ ne sont plus au contact, contrairement à ce qu'on observe dans $(+)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3$ ou $(+)\text{-Co(en)}_3\text{Br}_3$. Ceci provient de l'encombrement sensiblement plus important de l'ion I^- ($r_1 = 2,20 \text{ \AA}$). Par ailleurs, il apparaît que l'empilement hexagonal compact déformé est plus propice à l'accueil de molécule étrangère, que l'assemblage cubique-centré: $(+)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3$ cubique-centré devient hexagonal compact déformé dès qu'on lui ajoute une molécule de NaCl supplémentaire. Celle-ci se situe alors dans les larges canaux, formés par la déformation de l'empilement hexagonal-compact, et qui confèrent à tous les complexes trigonaux leur caractère zéolitique (Whuler, 1978).*

* Dans cet article, il n'est fait aucune mention des molécules d'eau de cristallisation, dans la mesure où elles ne conditionnent jamais le mode d'arrangement structural.

Fig. 12. Arrangements structuraux de $[\text{Cr(en)}_3][\text{Ni(CN)}_5]$ et $[\text{Co(en)}_3][\text{Fe(CN)}_6]$.

Nous voyons enfin que la filiation, établie sur la base d'ions extérieurs de petite taille, est d'une portée suffisamment générale pour s'appliquer encore aux composés $M(en)_3X_m$ dont les ions X ont des dimensions comparables à celle de l'ion complexe triéthylènediamine $\{X = [\text{Co(CN)}_6]^{3-}, [\text{Ni(CN)}_5]^{3-}, [\text{Fe(CN)}_6]^{3-}\}$. Dans ce cas, les ions extérieurs X ne jouent plus le rôle d'élément d'insertion mais participent à la charpente structurale des composés, au même titre que les ions $[M(en)_3]^{3+}$. Les feuillets structuraux sont alors constitués par l'ensemble des 'sphères complexes' que celles-ci soient triéthylènediamine ou non (Fig. 12).

Les structures de type pentagonal $(\pm)\text{-[Cr(en)}_3]\text{[Ni(CN)}_5]$ et $(\pm)\text{-[Co(en)}_3]\text{[Fe(CN)}_6]$, se distinguent de celles de $(+)\text{-Cr(en)}_3\text{Br}_3$ ou $(-)\text{-Rh(en)}_3\text{Cl}_3$ par un empilement différent de leurs feuillets A, B, puisque les pentagones ne sont plus en position d'antiprisme (Fig. 12). En conséquence un ion complexe n'est plus entouré par 12 ou 16 proches voisins, mais présente un environnement à 10 ou 18 voisins. Malgré cette variante, l'arrangement pentagonal dérive toujours du mode d'assemblage cubique-centré, mais avec des déplacements relatifs des sphères complexes, différents de ceux décrits précédemment (Figs. 9, 12).

Conclusion

L'ensemble de ces résultats montre qu'il existe une filiation structurale commune à tous les complexes triéthylènediamine, et que les principes généraux établis par Frank & Kasper (1959) pour régir les empilements d'atomes métalliques de même taille, restent encore valables pour décrire les arrangements d'ions complexes à enveloppe sphérique.

Références

- ALCOCK, N. W., DE MEESTER, P. & KEMP, T. J. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3367–3369.
- BOK, L. D. C., LEIPOLDT, J. G. & BASSON, S. S. (1972). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 389, 307–314.
- BROUTY, C. (1978). Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. P. et M. Curie, Paris.
- BROUTY, C., SPINAT, P. & WHULER, A. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3453–3460.
- BROUTY, C., SPINAT, P. & WHULER, A. (1979). *C. R. Acad. Sci.* 288, 257–259.
- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2153–2159.
- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1913–1920.
- BROUTY, C., WHULER, A., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2563–2572.
- FRANK, F. C. & KASPER, J. S. (1959). *Acta Cryst.* 12, 483–499.
- HAUPT, H. J., HUBER, F. & PREUT, H. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 422, 255–260.
- IWATA, M., NAKATSU, K. & SAITO, Y. (1969). *Acta Cryst.* B25, 2562–2571.
- NAKATSU, K. (1962). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 35, 832–839.
- NAKATSU, K., SAITO, Y. & KUROYA, H. (1956). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 29, 428–434.
- NAKATSU, K., SHIRO, M., SAITO, Y. & KUROYA, H. (1957). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 30, 158–164.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* 7, 1362–1372.
- RAYMOND, K. N. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* 7, 2333–2338.
- SPINAT, P., WHULER, A. & BROUTY, C. (1979a). *Acta Cryst.* B35, 2914–2922.
- SPINAT, P., WHULER, A. & BROUTY, C. (1979b). *C. R. Acad. Sci.* 288, 209–212.
- TERBERG, J. (1939). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, 58, 93–98.
- WHULER, A. (1978). Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. P. et M. Curie, Paris.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2069–2076.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1976a). *Acta Cryst.* B32, 2238–2239.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1976b). *Acta Cryst.* B32, 194–198.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1976c). *Acta Cryst.* B32, 2542–2544.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2877–2885.
- WHULER, A., SPINAT, P. & BROUTY, C. (1980). En préparation.
- WITAK, D., CLARDY, J. C. & MARTIN, D. S. (1972). *Acta Cryst.* B28, 2694–2699.

Acta Cryst. (1980). B36, 551–556

Structures of Two Diastereomers of Tricarbonyl[5-ethyl-2-(5'-ethyl-1',2',3',4'-tetrahydro-1'-methyl-2'-pyridyl)-1,6-dihydro-1-methylpyridine]chromium

BY JAMES TROTTER AND THOMAS C. W. MAK*

Department of Chemistry, The University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada V6T 1W5

(Received 27 June 1979; accepted 6 November 1979)

Abstract

The structure and absolute configuration of two diastereomers of the title compound, $[\text{Cr}(\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2)(\text{CO})_3]$, have been established by X-ray analysis. Isomer (I), a racemate composed of the configurations (2*S*, 2'*R*) and (2*R*, 2'*S*), is monoclinic, space group *C*2/*c*, with $a = 29.537$ (2), $b = 11.323$ (2), $c = 14.594$ (2) Å, $\beta = 128.55$ (1)°, $Z = 8$. Isomer (II), with enantiomeric components (2*S*, 2'*S*) and (2*R*, 2'*R*), is monoclinic, space group *P*2₁/*c*, with $a = 11.430$ (2), $b = 10.440$ (2), $c = 19.566$ (2) Å, $\beta = 123.43$ (1)°, $Z = 4$. The structures were determined from Mo *K*α diffractometer data by direct methods and refined to *R* 0.031 (I, 1801 observed reflections) and

0.035 (II, 2474 reflections). In both diastereomers the Cr atom is bonded to the envelope-like dihydropyridine ring through the lone pair and π electrons of the dienamine system to achieve a distorted octahedral coordination. Steric interaction between the dihydropyridine ligand and its tetrahydropyridine substituent is more severe in (II), and this accounts mainly for the different conformations of the tetrahydropyridine ring in the two diastereomers.

Introduction

It is now well established that dihydropyridines function as important intermediates in biological redox reactions (Eisner & Kuthan, 1972) and in certain areas of plant biosynthesis (Scott & Wei, 1972, and references cited therein). Electron-withdrawing groups

* On sabbatical leave from The Chinese University of Hong Kong, Shatin, New Territories, Hong Kong.