

T0387
1884/DEP

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE de GRENOBLE

(Spécialité : sciences et génie des matériaux)

par

Jacques PÉCAUT

§-----§

INGÉNIERIE CRISTALLINE DE MATÉRIAUX ORGANO-MINÉRAUX POUR L'OPTIQUE NON LINÉAIRE QUADRATIQUE

§-----§

Soutenue le 15 mars 1994 devant la Commission d'Examen

E. F. BERTAUT	Président
J. ZYSS	Rapporteur
J. F. NICOUD	Rapporteur
J. PANNETIER	Examineur
P. DESRÉ	Examineur
R. MASSE	Examineur

Remerciements

Je remercie Monsieur Denis Raoux, directeur scientifique, directeur du Laboratoire de cristallographie du CNRS Grenoble de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir permis le bon déroulement de cette thèse.

Je remercie Monsieur Pierre Desré, directeur du DEA Sciences et Génie des Matériaux, Professeur à l'INPG, qui a été séduit par la thématique de recherche et qui m'a soutenu dès le début.

Que Monsieur Erwin-Felix Bertaut, membre de l'Institut, soit assuré de ma gratitude pour avoir accepté la présidence de ce jury et montré son intérêt pour le design de structures non centrosymétriques et aux propriétés physiques qui leur sont attachées.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Joseph Zyss, ingénieur en chef Télécom, directeur de Département d'Électronique Quantique et Moléculaire, France-Télécom Bagneux, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour l'ingénierie cristalline de ces nouveaux matériaux non linéaires, pour avoir obtenu un marché d'étude France-Télécom/CNRS permettant de financer ces recherches, et d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie Monsieur Jean-François Nicoud, Professeur à l'Université de Strasbourg, à l'origine de l'ingénierie de cristaux organiques non linéaires remarquables, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Jean Pannetier, Physicien de l'Institut Laue-Langevin, pour l'intérêt qu'il porte à la simulation des structures cristallines, approche qui pourrait être appliquée aux matériaux décrits dans cette thèse et d'avoir examiné ce travail.

Je tiens à assurer ma reconnaissance à Monsieur René Masse, Directeur de recherche, pour la thématique de recherche proposée, pour ses conseils avisés, tout le temps qu'il a consacré à mon éducation scientifique, son enthousiasme à façonner de nouveaux matériaux.

Monsieur Jean-Pierre Levy, Mesdames Yvette Le Fur, Marie-Thérèse Averbuch-Pouchot et Muriel Bagieu-Beucher reçoivent toute mon amitié pour m'avoir permis de travailler dans l'ambiance joyeuse qui a caractérisé ces trois années de recherche.

Je remercie tout le Laboratoire pour la disponibilité de ces membres et la compétence de leurs services.

Table des matières

Optique non linéaire quadratique et matériaux cristallins anisotropes	1
I - Généralités	2
II - Cristaux minéraux	7
III - Cristaux organiques	10
Bibliographie	13
 Les sels de 2-amino-5-nitropyridinium	 17
I - Introduction	18
I. 1 - La 2-amino-5-nitropyridine (2A5NP)	18
I. 2 - Différents types d'arrangement de l'entité 2A5NP ⁺	19
I. 3 - Matrices anioniques choisies	20
II - Les sels contenant des anions quasi sphériques	22
II. 1 - Le bichromate de bis (2-amino-5-nitropyridinium)	22
II. 2 - Les hexachloroindates de ter (2-amino-5-nitropyridinium)	26
II. 2. a - L'hexachloroindate de ter (2-amino-5-nitropyridinium)	27
II. 2. b - Le ter (hexachloroindate) de nona (2-amino-5-nitropyridinium)	29
II. 2. c - Conclusion	32
II. 3 - Le tétrafluoroborate de 2-amino-5-nitropyridinium	32
III - Les sels contenant des polyanions	36
III. 1 - Le monohydrogénosulfate de 2-amino-5-nitropyridinium	36
III. 2 - Le phosphite de 2-amino-5-nitropyridinium	39
III. 3 - Le dihydrogéoarséniate de 2-amino-5-nitropyridinium	42
IV - Les halogénures de 2-amino-5-nitropyridinium	47
IV. 1 - Chlorure et bromure de 2-amino-5-nitropyridinium non centrosymétriques	47
IV. 2 - Bromure et iodure de 2-amino-5-nitropyridinium centrosymétriques	52
V - La non-centrosymétrie dans les sels de 2-amino-5-nitropyridinium	55
Bibliographie	60

Publications	63
Les composés d'addition incluant la 4-nitropyridine-N-oxyde et la 4-méthoxypyridine-N-oxyde	65
I - Introduction	66
I. 1 - La 4-nitropyridine-N-oxyde (NPO)	66
I. 2 - La 4-méthoxypyridine-N-oxyde (MPO)	67
I. 3 - Les sels de métaux de transition choisis	68
II - La 4-nitropyridine-N-oxyde	69
II. 1 - Le nitrate d'argent de la bis (4-nitropyridine-N-oxyde)	69
II. 2 - Le nitrate de cobalt de la bis (4-nitropyridine-N-oxyde)	72
II. 3 - Iodure de cadmium, chlorure de cuivre et bromure de cadmium de la bis (4-nitropyridine-N-oxyde)	76
II. 4 - Le chlorure de cadmium de la bis (4-nitropyridine-N-oxyde)	81
II. 5 - Non-centrosymétrie et 4-nitropyridine-N-oxyde	84
II. 6 - Publication	87
III - La 4-méthoxypyridine-N-oxyde	89
III. 1 - La 4-méthoxypyridine-N-oxyde monohydrate	89
III. 2 - Le chlorure de cuivre de la bis (4-méthoxypyridine-N-oxyde)	91
III. 3 - Le bromure et iodure de zinc de la bis (4-méthoxypyridine-N-oxyde)	94
III. 4 - Le chlorure de zinc de la bis (4-méthoxypyridine-N-oxyde)	98
III. 5 - Non-centrosymétrie et 4-méthoxypyridine-N-oxyde	101
III. 6 - Publication	103
Bibliographie	104
Les sels de guanidinium, diméthylaminopyridinium et du diméthylammoniumstilbazolium-N-hydroxyde	105
I - Introduction	106
I. 1 - Les tartrates	106
I. 1. a - L'exemple du monohydrogéntartrate de 2-amino-5-nitropyridinium	106
I. 1. b - Le cation guanidinium	108
I. 1. c - Le cation diméthylaminopyridinium	109
I. 2 - Le diméthylaminostilbazolium-N-oxyde (DASNO)	110
II - Les sels du monohydrogéo-L-tartrate	111

II. 1 -	Le monohydrogéno-L-tartrate de guanidinium	111
II. 2 -	Le monohydrogéno-L-tartrate de diméthylaminopyridinium dihydrate	115
II. 3 -	Conclusion	118
III -	Le diméthylaminostilbazolium-N-oxyde	119
	Bibliographie	122
	Publications	125
Conclusion		127
I -	Des nouveaux composés non linéaires	128
II -	Perspectives	129
Annexes		133
I -	Critères d'évaluation des distances interatomiques et des liaisons hydrogène	134
II -	Paramètres de collecte et coordonnées atomiques des sels de 2-amino-5-nitropyridinium	135
III -	Paramètres de collecte et coordonnées atomiques des composés d'addition de la 4-nitropyridine-N-oxyde	140
IV -	Paramètres de collecte et coordonnées atomiques des composés d'addition de la 4-méthoxypyridine-N-oxyde	143
V -	Les sels du guanidinium, diméthylaminopyridinium et diméthylammoniumstilbazolium-N-hydroxyde	147
	Bibliographie	152

**Optique non linéaire quadratique
et
matériaux cristallins anisotropes.**

I - Généralités

Un milieu diélectrique, soumis à des champs électromagnétiques modérés (quelques volts à 30V/cm) produits par des sources lumineuses classiques incohérentes, présente sous l'influence de telles excitations une réponse linéaire, qui se traduit par une polarisation P_1 proportionnelle à l'amplitude de l'excitation électrique E : $P_1 = \epsilon_0 \chi^{(1)} E$. L'avènement des lasers émettant une lumière intense et cohérente (champs électriques de 10^3 à 10^5 V/cm) a conduit à une nouvelle situation dans laquelle l'approximation linéaire n'est plus valable. Le champ électrique laser, particulièrement élevé perturbe les électrons peu liés des liaisons chimiques assurant la cohésion du diélectrique (champ interne de l'ordre de 10^8 V/cm). Le matériau présente alors une polarisation que l'on écrit sous forme d'un développement de puissances entières croissantes de E :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E.E + \epsilon_0 \chi^{(3)} E.E.E + \dots \quad (1)$$

P_0 = polarisation permanente présente par exemple dans un cristal ferroélectrique.

$\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ sont appelées susceptibilités macroscopiques du premier, second, troisième ordre... Les $\chi^{(n)}$ sont des tenseurs de rang $n+1$. Ces tenseurs sont caractéristiques du milieu diélectrique. Ils doivent donc être invariants pour toute opération de la classe de symétrie du cristal, ce qui réduit considérablement leur nombre de composantes indépendantes, un grand nombre d'entre elles étant nulles. Si le milieu possède un centre d'inversion tous les tenseurs de rang impair sont nuls. Ceci est essentiel : les propriétés non linéaires quadratiques n'existent que dans un milieu non centrosymétrique. La même relation (1) peut être écrite au niveau microscopique, c'est-à-dire au niveau de la molécule ou d'un groupe d'atomes, responsables localement d'une polarisation microscopique :

$$\vec{p} = \vec{p}_0 + \alpha E_1 + \beta E_1.E_1 + \gamma E_1.E_1.E_1 \dots \quad (2)$$

$\vec{p}_0$: moment permanent de la molécule,

α : polarisabilité

β, γ : hyperpolarisabilités moléculaires.

Dans le cas où les molécules ou groupes d'atomes sont indépendants les uns des autres, on peut considérer la polarisation macroscopique $\vec{P}$ comme la somme vectorielle des polarisations microscopiques $\vec{p}$, prenant en compte le champ local E_1 (modèle du gaz orienté). Ceci a été appliqué par Zyss et Oudar (1982)⁽¹⁾ aux cristaux moléculaires

contenant des nitroanilines afin de relier les susceptibilités macroscopiques aux hyperpolarisabilités moléculaires, $\chi_{ijk} = f(\beta_{IJK})$ pour chaque classe de symétrie. Ces auteurs établissaient ainsi un caractère prévisionnel des valeurs de χ_{ijk} en fonction de l'orientation relative des molécules. Dans les cristaux à caractère ionique que nous allons décrire, nous ne pourrions pas utiliser une telle démarche prévisionnelle car les coefficients β_{IJK} des entités ioniques ne peuvent pas être évalués par une méthode expérimentale comme dans les cristaux moléculaires.

L'ingénierie moléculaire et cristalline de matériaux optiquement non linéaires capables d'induire des effets quadratiques ($P_{nl} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E \cdot E$) a pour but la recherche de charpentes cristallines non centrosymétriques dans lesquelles les molécules ou les ions contenant des systèmes électroniques excitables par les fréquences lasers soient arrangés de façon à obtenir des grandes valeurs des susceptibilités macroscopiques χ_{ijk} .

Ajoutée à l'optimisation du tenseur $\chi^{(2)}$ par le jeu des arrangements moléculaires, une autre qualité essentielle que doit pouvoir posséder un cristal non centrosymétrique anisotrope pour que l'effet non linéaire soit efficace sur toute l'épaisseur du cristal est "l'accord de phase". Prenons l'exemple du doublement de fréquence (SHG) qui est l'effet non linéaire quadratique le plus aisé à réaliser. Les oscillateurs du fait de leur répartition spatiale sont atteints à des temps légèrement différents par les ondes de fréquence ω et ont de fortes chances d'émettre les ondes à 2ω de façon incohérente. C'est essentiellement dans des conditions précises que cette émission devient cohérente et que l'intensité de la polarisation non linéaire $I_{2\omega}$ devient observable. On montre que:

$$I_{2\omega} \approx I_{\omega} \left(\frac{\sin \ell \Delta k / 2}{\ell \Delta k / 2} \right)^2 \quad (3)$$

ℓ = épaisseur de l'échantillon traversée par l'onde ω .

$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega}$, $k_{2\omega}$ et k_{ω} sont les vecteurs des ondes à 2ω et ω .

La relation (3) montre que $I_{2\omega}$ est optimale si $\Delta k = 0$ soit $k_{2\omega} = 2k_{\omega}$, il faut donc que l'onde de polarisation soit en phase avec l'onde harmonique. Puisque $k_{2\omega} = n_{2\omega} \omega / c$, la condition d'accord de phase se traduit par une condition d'accord d'indice de réfraction entre l'onde de polarisation et son harmonique : $n_{2\omega} = n_{\omega}$. Une façon de réaliser l'accord de phase peut être : $n_{2\omega}^o = n_{\omega}^e(\theta)$ où l'indice ordinaire de l'harmonique est égal à l'indice extraordinaire du fondamental, θ étant l'angle du faisceau incident avec un des axes diélectriques du cristal.

Si l'accord de phase n'est pas réalisé, $I_{2\omega}$ prend les valeurs maximales pour $\sin \ell \Delta k / 2 = \pm 1$ soit $\ell \Delta k / 2 = \pm \pi / 2$; $\ell_c = \pi / \Delta k = \lambda / 2(n_{2\omega} - n_{\omega})$; ℓ_c est la longueur de cohérence, période spatiale pour laquelle l'intensité harmonique devient maximale. ℓ_c

varie de 1 à 30 μm pour les cristaux minéraux. Cette situation diminue l'efficacité du phénomène "doublement de fréquence". Il est important de produire des matériaux qui permettent de réaliser l'accord de phase sur toute l'épaisseur du cristal traversée par l'onde ω .

Les effets quadratiques permettent entre autres les applications suivantes :

- génération de second harmonique : $\omega + \omega \longrightarrow 2\omega$ (doubleurs de fréquence).
- transposition de fréquences, $\omega_1 + \omega_2 \longrightarrow \omega_3$ (mélangeurs optiques).
- amplification paramétrique, $\omega_3 \longrightarrow \omega_1 + \omega_2$ (oscillateurs paramétriques optiques)
- effet Pockels, $\omega + 0 \longrightarrow \omega$, variation des indices de réfraction du milieu sous l'effet d'un champ électrique statique appliqué (modulateurs électrooptiques).

Pour générer efficacement un second harmonique un cristal anisotrope non centrosymétrique doit remplir les conditions suivantes :

- posséder des valeurs de χ_{ijk} les plus élevées possibles. C'est l'optimisation de l'empilement moléculaire ou ionique qui permet d'agir sur χ_{ijk} . On ne peut pas optimiser tous les coefficients en même temps.
- avoir une fenêtre de transparence assez large de l'U.V à l'infrarouge. Le visible et l'U.V. intéressent beaucoup les physiciens de l'optique.
- possibilité d'au moins une relation d'accord de phase pour disposer d'un maximum de $I_{2\omega}$ par exemple. Avec l'accord de phase, le cristal devrait posséder une forte acceptation spectrale pour des ondes dispersées en fréquence et (ou) une forte acceptation angulaire pour les faisceaux monochromatiques.
- être résistant pour supporter le rayonnement laser en continu et évacuer l'énergie incidente non convertie : haut seuil de dommage optique.
- être résistant aux agents chimiques externes, avoir de bonnes qualités mécaniques (taille des cristaux), une cristallogenèse facile.

On distingue deux classes de matériaux optiquement non linéaires dont les propriétés sont très différentes : les minéraux et les organiques. Voici un tableau qui illustre les principales propriétés de certains matériaux connus :

Matériaux	coefficients SHG ($\times 10^{-9}$ esu)	Domaine de transparence (nm)	Seuil de dommage optique (GWcm^{-2})	Référence (2)
Urée	$d_{36} = 2,3$	210-1400	5 (1064nm)	3
LiNbO ₃	$d_{15} = 13$ $d_{22} = 6,6$	400-5000	0,1 (1064nm, 12ns)	4
KTiOPO ₄ (KTP)	$d_{15} = 1,7$ $d_{31} = 6,5$ $d_{33} = 13,7$	350-4500	0,16 (1064nm, 20ns)	5, 6
$\alpha\text{-Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2$ (BBO)	$d_{11} = 4,1$	190-3000	10 (694nm,—)	7, 8
MNA	$d_{11} = 600$ $d_{12} = 90$	480-2000	0,2 (1064nm)	9
NPP	$d_{21} = 197$ $d_{22} = 73$	480-2000	0,05 (1064nm)	10, 11
MAP	$d_{21} = 40$ $d_{22} = 44$ $d_{23} = 8,8$	500-2500	3 (1064nm)	12
POM	$d_{14} = d_{25} =$ $d_{36} = 23$	500-1700	2 (1064) 0,15 (532nm)	13
MMONS	$d_{24} = 170$ $d_{32} = 98$ $d_{33} = 440$	510-2100		14
MNBA	$d_{11} = 1080$	500-2000		15

Abréviations :

MNA :	2-méthyl-4-nitroaniline.
NPP :	N-(4-nitrophényl)-L-prolinol.
MAP :	méthyl-2-(2,4-dinitrophényl)aminopropanoate.
POM :	3-méthyl-4-nitropyridine-N-oxyde.
MMONS :	3-méthyl-4-méthoxy-4'-nitrostilbène.
MNBA :	N-(4'-nitrobenzylidène)-3-acétamino-4-méthoxyaniline.

Les coefficients d_{ij} correspondent aux coefficients χ_{ijk} réduits par les relations de Kleinman et d'ABDP.

L'urée est le matériau de référence pour les propriétés de doublement de fréquence. L'efficacité d'un composé est souvent défini par rapport à l'intensité du signal de fréquence double de l'urée : le MAP par exemple possède une figure de mérite ($M = d^2/n^3(\text{pm/V})^2$ avec d coefficient le plus élevé du tenseur de susceptibilité quadratique, et n l'indice de réfraction du matériau) de l'ordre de 40 fois celle de l'urée. Il est aussi le plus ancien composé organique non linéaire connu. Les cristaux minéraux sont moins efficaces pour le doublement de fréquence que les cristaux organiques (voir le tableau précédent, deuxième colonne). Par contre, les organiques, l'urée exceptée, ne laissent pas passer les fréquences U.V. (seuil de transparence de l'ordre de 500nm) tandis que le seuil de transparence des cristaux minéraux se situe autour de 250nm.

Enfin, les seuils de dommage optique des organiques cités sont du même ordre de grandeur que pour les minéraux.

II - Cristaux minéraux

Les cristaux minéraux sont les premiers à avoir été étudiés pour leurs propriétés optiques non linéaires quadratiques. Ce sont des cristaux à caractère ionique préparés à haute température. Citons comme exemple le KTiOPO_4 (KTP)⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ et $\alpha\text{-Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2$ (BBO)⁽⁷⁾⁽¹⁸⁾ qui possèdent une large fenêtre de transparence et réalisent l'accord de phase. Ces matériaux font l'objet d'applications industrielles car leur croissance cristalline et leur pureté ont été maîtrisées.

KTiOPO₄:

La structure du KTP⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾ est constituée de chaînes d'octaèdres TiO_6 mettant deux sommets en commun. Deux chaînes polymères $(\text{TiO}_5)_n\text{O}$ se développent dans la maille cristalline suivant une direction parallèle à $[0\ 1\ \bar{1}]$. Ces chaînes d'octaèdres sont séparées par des tétraèdres PO_4 et des ions potassium qui assurent à la fois leur cohésion et leur déformation. Ces chaînes possèdent des distances $\text{Ti}-\text{O}$ longues et courtes alternées : $\text{Ti}-\text{O} = 1,993(4)$ et $1,718(4)\text{\AA}$; $1,738(4)$ et $2,101(4)\text{\AA}$ et des angles de liaisons $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti} = 133^\circ$ et 135° le long de la chaîne : les atomes d'oxygène assurant les ponts $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ ne sont partagés qu'avec les sites de potassium. Il a été montré que les chaînes polymères $(-\text{Ti}=\text{O}-\text{Ti}=\text{O}-\text{Ti}=\text{O}-)_\infty$ du KTP sont assimilables aux chaînes polyènes organiques $(-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-)_\infty$ du point de vue de leur comportement électronique⁽²²⁾. Le caractère π de la liaison $\text{Ti}=\text{O}$ et son alternance sont responsables des hyperpolarisabilités macroscopiques importantes du KTP. La modification du signal de second harmonique donc des hyperpolarisabilités avec les distances $\text{Ti}=\text{O}$ lorsque le cation K^+ est remplacé par Rb^+ , Tl^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , H_3O^+ a été établie⁽²²⁾⁽²³⁾ montrant bien l'influence de la polarisabilité des cations monovalents sur la déformation de la chaîne polymère $(\text{TiO}_5)_n\text{O}$. Suivant les substitutions, le caractère π de la liaison $\text{Ti}-\text{O}$ est plus ou moins important. On peut donc accroître, diminuer ou même annihiler le signal de second harmonique.

Le $\alpha\text{-Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2$:

Le BBO est un cristal rhomboédrique de symétrie $R3c$ dont la structure dans la maille hexagonale ($a = 12,519$, $c = 12,723\text{\AA}$, $Z = 6$)⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾ montre un empilement des anions métaborates $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ le long de l'axe ternaire, parallèlement au plan (a, b) . La

KTP :

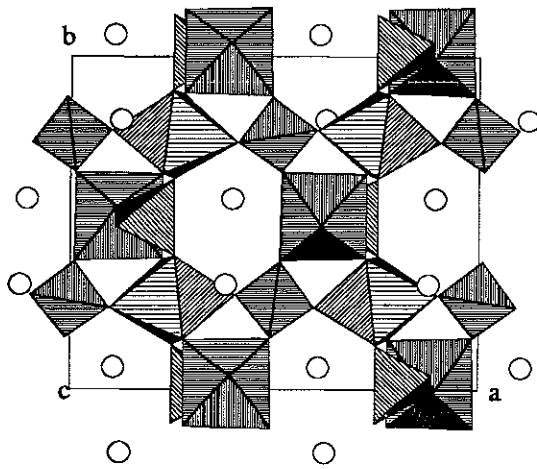


Figure 1 :
structure globale du KTiOPO_4

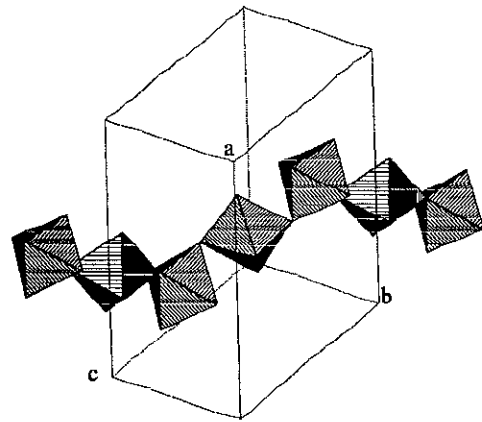


Figure 2 :
chaînes non linéaires de $(\text{TiO}_5)_n\text{O}$

BBO :

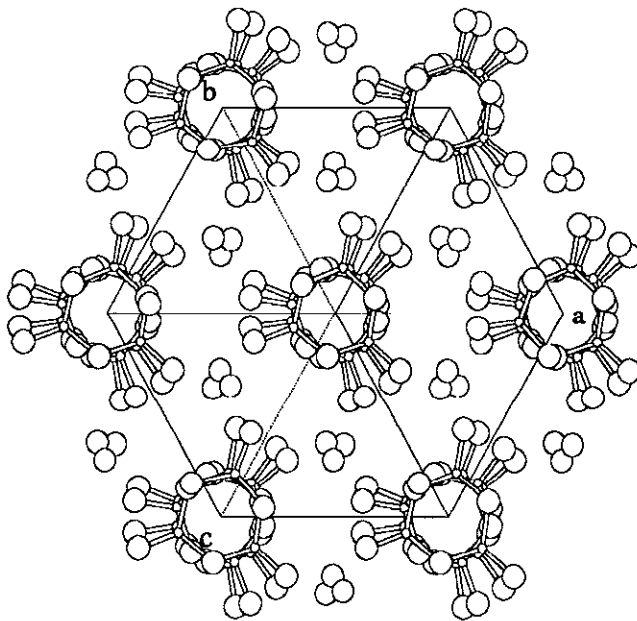


Figure 3 :
structure du $\alpha\text{-Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2$

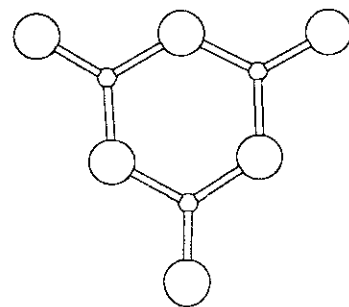
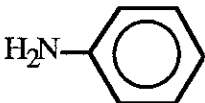
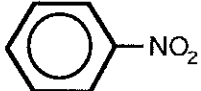
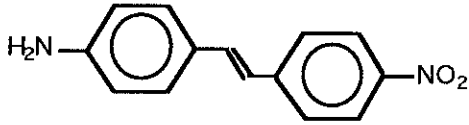
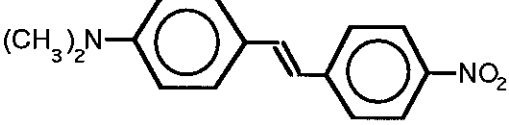
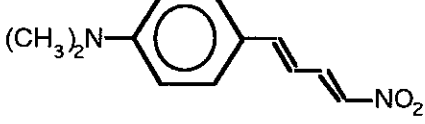


Figure 4 :
entité non linéaire B_3O_6 .

maille contient deux anions $B_3O_6^{3-}$ indépendants présentant la même géométrie planaire et la symétrie D_{3h} . Les distances B—O internes aux cycles (1,39(2) et 1,41(2)Å ; 1,38(2) et 1,40(2)Å) et leurs angles de liaisons ($\widehat{B-O-B} = 122,2(1)^\circ$ et $123,2(1)^\circ$) révèlent un état d'hybridation sp^2 pour les atomes de bore et d'oxygène donc l'existence d'une orbitale moléculaire π . Ce sont les électrons π qui sont responsables des effets non linéaires du BBO. Zyss⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾ a établi qu'une entité moléculaire ou ionique octupolaire (distribution de charges ponctuelles de symétrie T_d cubique, T_d tétraédrique, 222 ou D_{3h} planaire) possède un tenseur β non nul. Si de telles entités (exemple du triamino-trinitrobenzène (TATB)⁽²⁸⁾) sont empilées dans le cristal de façon non centrosymétrique, alors on peut récupérer des coefficients χ_{ijk} effectifs. C'est aussi le cas du BBO où l'entité générant les propriétés optiques non linéaires, l'anion $B_3O_6^{3-}$ de symétrie D_{3h} , est empilée de façon non centrosymétrique suivant les axes ternaires. L'empilement de molécules optiquement non linéaires sphériques ou toriques est une voie d'ingénierie qui présente, pour la croissance cristalline, un avantage remarquable sur la voie traditionnelle d'empilement de molécules linéaires ou bidimensionnelles : l'isotropie des chaînes de forces qui permet le développement de morphologies cristallines isotropes.

III - Cristaux organiques

L'ingénierie de cristaux organiques optiquement non linéaires est plus directive que celle des cristaux minéraux. Elle est basée sur la construction d'entités moléculaires contenant un ou plusieurs systèmes conjugués qui constituent un ensemble d'électrons π délocalisés sur lequel sont greffés un groupe donneur et un groupe accepteur d'électrons en position conjuguée. De telles molécules sont appelées "push-pull". Elles sont de type uni ou bidimensionnel. Elles présentent des hyperpolarisabilités quadratiques microscopiques qui peuvent être évaluées expérimentalement par la méthode EFISHG (Electric Field Induced Second Harmonic Generation)⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾.

Molécules	β_{exp} (10^{-30} esu) ⁽³¹⁾
	1.1
	2.2
	34.5
	220
	260
	450
	650

Une fois connue l'efficacité (β) d'une molécule optiquement non linéaire, on essaiera de la faire cristalliser dans un groupe non centrosymétrique, soit en greffant un radical organique chiral comme dans le N-(4-nitrophényl)-L-prolinol (NPP)⁽¹¹⁾, soit en

greffant un groupe d'atomes stériquement encombrant comme dans la 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine (COANP)⁽³²⁾ ou la 2-adamantylamino-5-nitropyridine (AANP)⁽³³⁾⁽³⁴⁾. La greffe d'un radical ne doit cependant pas affecter le transfert de charge de la molécule, responsable des propriétés optiques non linéaires du matériau.

Une autre démarche consiste à associer à l'entité non linéaire une autre molécule organique apte à jouer le rôle du groupement stérique et à initier une structure polaire. C'est le cas des 4-nitropyridine-N-oxyde-3-aminophénol⁽³⁵⁾, et de la 4-aminopyridine-N-oxyde-acide 2-aminobenzoïque⁽³⁶⁾. Meredith⁽³⁷⁾ et Marder⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾ ont exploré la voie des sels organiques utilisant des cations stilbazolium hyperpolarisables associés à des anions organiques ou minéraux aptes à induire la non-centrosymétrie.

Tous ces cristaux ont une cohésion intermoléculaire assurée par des liaisons hydrogène moyennes ($d_{H \cdots O} \approx 2,2\text{\AA}$) le long de la chaîne moléculaire et des liaisons de van der Waals perpendiculairement à ces chaînes. Il y a donc le plus souvent une anisotropie des forces qui régissent l'empilement des entités non linéaires dans ces cristaux moléculaires. Ceci se traduit par une croissance cristalline très anisotrope avec des plans de clivage sensibles à l'attaque chimique. Les cristaux poussent généralement sous forme de plaquettes minces. Le 3-méthyl-4-nitropyridine-N-oxyde (POM)⁽⁴⁰⁾⁽¹³⁾ est une exception, sa croissance cristalline étant relativement isotrope : en effet un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène longues ($d_{H \cdots O} = 2,4\text{\AA}$) assure la cohésion des motifs dans le cristal comme nous l'avons observé dans la structure (dessin effectué à l'aide du logiciel Molview⁽⁴¹⁾).

Dans cette structure⁽⁴⁰⁾, le rôle du groupe stérique est joué par le radical méthyle. Les molécules forment, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène moyennes ($d_{H \cdots A} = 2,2\text{\AA}$) des chaînes zigzag. Ces chaînes sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène plus longues ($2,36 \leq d_{H \cdots A} \leq 2,58\text{\AA}$) qui assurent la cohésion de la structure. Chaque molécule est reliée à six molécules situés dans les trois directions de l'espace. Ce type d'arrangement montre l'anisotropie de l'empilement des molécules non linéaires et une homogénéité des forces de liaisons responsables d'une croissance cristalline morphologiquement isotrope. L'activité d'un doublet libre non lié de l'oxygène du radical N-oxyde explique sa sensibilité à l'humidité.

L'empilement dans un cristal de molécules en forme de bâtonnets ou planes, aboutit naturellement à la naissance de cristaux ayant la forme d'aiguilles ou de plaquettes. Pour combattre cette tendance à l'anisotropie de l'empilement, d'autres voies d'ingénierie moléculaire sont aujourd'hui proposées :

- Nicoud⁽⁴²⁾ et Serbutoviez⁽⁴³⁾ ont proposé de greffer sur les molécules de stilbène un groupement qui n'affecte pas ou peu la polarisabilité de la partie non

linéaire de la molécule, de manière à obtenir des zwitterions. Ainsi deux phases remarquables du 4-méthylthio-4'-(3-sulfonatopropyl)-stilbazolium monohydrate (MTSPS, H₂O), respectivement de symétrie P2₁ et Pc2₁b ont été préparées⁽⁴³⁾ : elles révèlent une cohésion de l'empilement moléculaire résultant d'un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène induits par les zwitterions⁽⁴⁴⁾. Ces phases ont une efficacité supérieure à celle du NPP en génération de second harmonique.

- Une autre façon de créer des interactions coulombiennes fortes aptes à stabiliser l'empilement moléculaire est d'ioniser la molécule organique en choisissant un contre-ion minéral ou organique dont le volume puisse écranter les interactions dipolaires des entités organiques et dont la charge soit suffisante pour induire un réseau de liaisons hydrogène courtes : on essaie par ce biais d'envelopper au mieux le cation non linéaire organique afin d'éviter les interactions dipolaires qui pourraient créer localement des centres de symétrie. Cette démarche d'ingénierie développée par Masse et Zyss⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾ avec le 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogénomonophosphate sera l'objet de notre recherche. Deux molécules types, optiquement non linéaires, la 2-amino-5-nitropyridine (2A5NP) et la 4-nitropyridine-N-oxyde (NPO) seront associées à différentes matrices minérales d'accueil afin d'obtenir des édifices cristallins non centrosymétriques, stables et transparents.

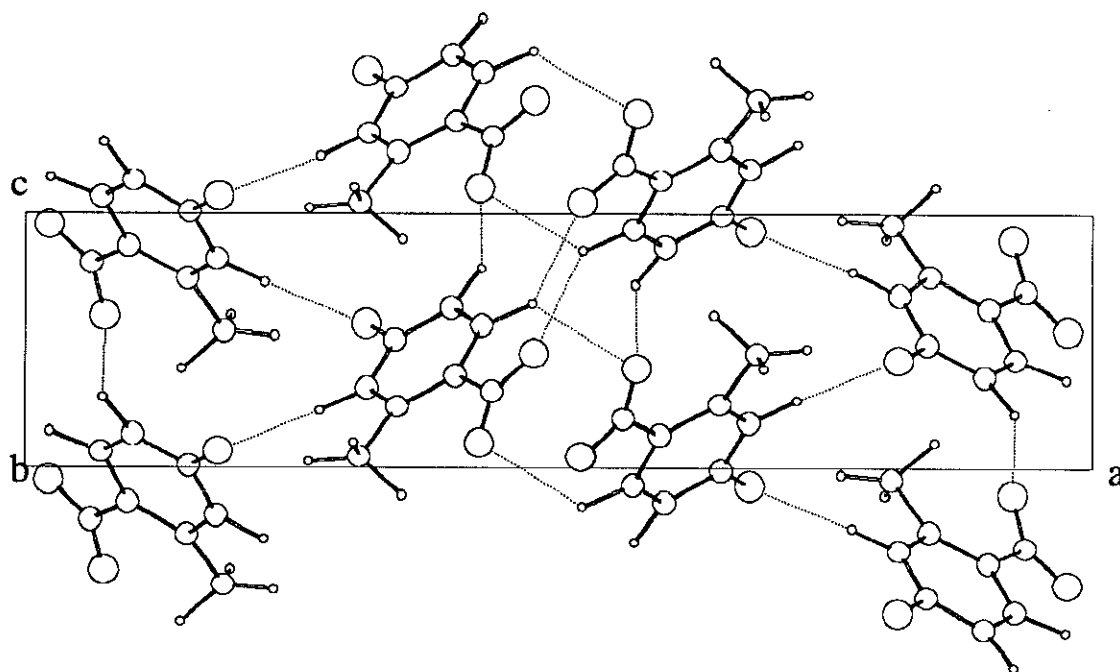


Figure 5 : structure du 3-méthyl-4-nitropyridine-N-oxyde (POM)

Bibliographie

- (1) J. Zyss and J.L. Oudar
Phys. Rev. A (1982), **26(4)**, 2028.
- (2) P.V. Vidacovic, M. Coquillay and F. Salin
J. Opt. Soc. Am. B (1987), **4(6)**, 998.
- (3) J. Zyss
J. Non-Cryst. Solids (1982), **47**, 211.
- (4) R. Baumgartener and R.L. Byer
IEEE, J. Quantum Electron (1979), **47**, 4980.
- (5) F.C. Zumsteg, J.D. Bierlein and T.E. Gier
J. Appl. Phys. (1976), **47**, 4980.
- (6) J.D. Bierlein and H. Vanherzeele
J. Opt. Soc. Am. B (1989), **6**, 622.
- (7) C. T. Chen, B.C. Wu, A.D. Jiang and G.M. You
Sci. Sin. B (1985), **28**, 235.
- (8) S.F. Lu, M.Y. Ho and J.L. Huand
Acta Phys. Sin. (1982), **31**, 948 (en chinois)
- (9) B.F. Levine, C.G. Bethea, C.D. Thurmond, R.T. Lynch and J.L. Bernstein
J. Appl. Phys. (1979), **50**, 2523.
- (10) I. Ledoux, D. Josse, P.V. Vidacovic and J. Zyss
J. Opt. Eng. (1986), **25**, 202.
- (11) J. Zyss, J.F. Nicoud and M. Coquillay
J. Chem. Phys. (1984), **81**, 4160.
- (12) J.L. Oudar and R. Hierle
J. Appl. Phys. (1977), **48**, 2699.
- (13) J. Zyss, D.S. Chemla and J.F. Nicoud
J. Chem. Phys. (1981), **74(9)**, 4800

- (14) J.D. Bierlein, L.K. Cheng, Y. Wang and W. Tam
Appl. Phys. Lett. (1990), **56**, 423.
- (15) T. Gotoh, T. Tsunekawa, T. Kondoh, S. Kukuda, H. Matakai, M. Iwanunto
and Y. Maeda
SPIE Proc. (1990), **133(8)**, 2(8)2.
- (16) L. Ouvrard
Compt. Rend. Acad. Sc. (1890), **121**, 177.
- (17) R. Masse et J.C. Grenier
Bull Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. (1971), **94**, 437.
- (18) E.M. Levin and H.F. Mc Murdie
J. Res. Natl. Bur. Stand. (1949), **42**, 131.
- (19) I. Tordjman, R. Masse et J.C. Guitel
Z. Kristallogr. (1974), **139**, 103.
- (20) F.C. Zumsteg, J.D. Bierlein, T.E. Gier
J. Appl. Phys. (1976), **47**, 4980.
- (21) J.D. Bierlein and H. Vanherzeele
J. Opt. Soc. Am. B (1989), **6(4)**, 622.
- (22) G.D. Stucky, M.L.F. Phillips and T.E. Gier
Chemistry of Materials (1989), **1**, 492.
- (23) M.M. Eddy, T.E. Gier, N.L. Keder, G.D. Stucky, D.E. Cox, J.D. Bierlein
and G. Jones
Inorg. Chem (1988), **27**, 1856.
- (24) J. Liebertz and S. Stähr
Z. Kristallogr. (1983), **165**, 91.
- (25) R. Fröhlich
Z. Kristallogr. (1984), **168**, 109.
- (26) J. Zyss
Non Linear Optics (1991), **1**, 3.
- (27) J. Zyss
J. Chem. Phys. (1993), **98(9)**, 6583.

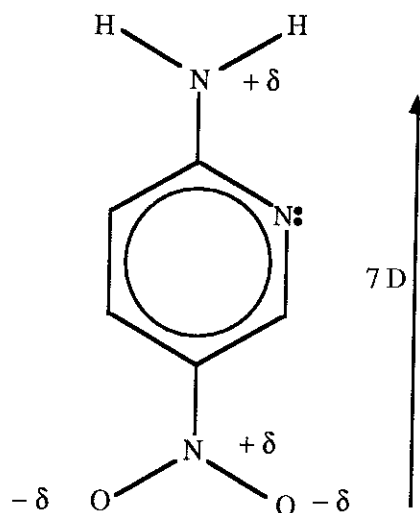
- (28) I. Ledoux, J. Zyss, J. S. Siegel, J. Brienne and J.M. Lehn
Chem. Phys. Lett. (1990), **172**, 440.
- (29) B.F. Levine and C.G. Bethea
J. Chem. Phys (1975), **63**, 2666.
- (30) J.L. Oudar
J. Chem. Phys. (1977), **67**, 446.
- (31) H.S. Nalwa
Applied Organometallic Chemistry (1991), **5**, 349.
- (32) C. Bosshard, K. Sutter, P. Günter and G. Chapuis
J. Opt. Soc. Am. (1989), **6(4)**, 721.
- (33) J.F. Nicoud
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt. (1988), **156**, 257.
- (34) S. Tomaru, S. Matsumoto, T. Kurihasa, H. Suzuki, N. Ooba and T. Kaino
Appl. Phys. Lett. (1991), **58(23)**, 2583.
- (35) J.R. Lechat, R.H. de Almeida Santos and W. Alves Bueno
Acta. Cryst. B (1981), **37**, 1468.
- (36) R. Moreno Funquen, J.R. Lechat and R.H. de Almeida Santo
Acta Cryst. C (1991), **47**, 2388.
- (37) G.R. Meredith
Non linear optical properties of organic and polymeric materials. ACS
Symposiums series (1983), 233. American Chemical Society, **2**, 27.
- (38) S.R. Marder, J.W. Perry and W.P. Schaeffer
Science (1989), **245**, 626.
- (39) S.R. Marder, J.W. Perry and W.P. Schaeffer
J. Mater. Chem. (1992), **2(9)**, 985.
- (40) M. Shiro, M. Yamakawa and T. Kubota
Acta Cryst. B (1977), **33**, 1549.
- (41) J.M. Cense
Tetrahedron Computer Methodoly (1989), **2(1)**, 65.

- (42) J.F. Nicoud
Investigation of new molecules and materials for quadratic nonlinear optics.
Polym. Reprints, ACS, Div. Polym. Chem. (1991), **33(3)**, 74.
- (43) C. Serbutoviez
Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg
Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux organiques pour
l'optique non linéaire quadratique. (1992), 58.
- (44) I. Gautier-Luneau, C. Serbutoviez, J.F. Nicoud
Z. Kristallogr. à paraître en 1994.
- (45) R. Masse and J. Zyss
Molecular Engineering (1991), **1**, 141.
- (46) Z. Kotler, R. Hierle, D. Josse, J. Zyss and R. Masse
J. Opt. Soc. Am. B (1992), **9(4)**, 534.

Les sels de 2-amino-5-nitropyridinium

I - Introduction

I. 1 - La 2-amino-5-nitropyridine (2A5NP)



La 2A5NP est une molécule organique à transfert de charge, ayant un moment dipolaire permanent de 7 debyes environ : ses dimensions principales sont de 6.5Å en longueur et de 3.8Å en largeur environ. Elle possède deux fonctions amine, l'une primaire, l'autre tertiaire, très réactives en milieu acide. Le transfert de proton se fait préférentiellement sur l'azote du cycle pyridine, mais peut se faire aussi sur la fonction amine primaire en milieu acide très concentré. Dans les conditions opératoires qui sont les nôtres (2 moles d'acide environ pour 1 mole de 2A5NP), nous aurons toujours formation du cation 2-amino-5nitropyridinium (2A5NP⁺). L'absorption d'un proton par la fonction amine NH₂ déjà réalisée sur d'autres nitroanilines comme la 2-méthyl-4-nitroaniline⁽¹⁾ ou la paranitroaniline⁽²⁾, se traduit par un changement de la couleur jaune de la molécule en solution et dans le cristal alors plus transparent : cela indique le transfert d'un électron π de l'azote NH₂ dans une liaison σ avec formation de NH₃⁺ et le blocage du transfert de charge.

Dans le cas de la formation du cation 2A5NP⁺, la couleur jaune originelle est légèrement altérée, ce qui indique que la protonation de la fonction amine tertiaire n'annihile pas le transfert de charge. Les distances interatomiques observées sur les cristaux de nitrate et de tétrachlorocuprate de 2-amino-5nitropyridinium montrent que la protonation de la pyridine, formation de NH⁺, s'accompagne d'une contraction de la

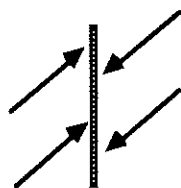
liaison C—NH₂ et d'un léger allongement de la liaison C—NO₂⁽³⁾ : cela indiquerait que NH⁺ se comporte en groupe attracteur d'électrons qui agit en compétiteur du groupement NO₂.

Les cations 2A5NP⁺ s'accrochent sur les anions par trois liaisons hydrogène issues des atomes d'azote donneurs d'hydrogène. Ils seront donc toujours inclinés sur les réseaux anioniques généralement organisés en couches ou en colonnes ayant tendance à former une structure en demi-arêtes de poisson⁽³⁾. Ce motif sera une constante des structures que nous allons décrire.

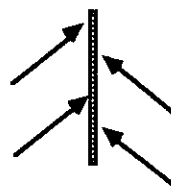
I. 2 - Différents types d'arrangement de l'entité 2A5NP⁺

Les différents motifs structuraux de cations 2-amino-5-nitropyridinium observés sont au nombre de trois. Voici exposés ces différents types d'arrangement et les noms par lesquels ils seront désignés par la suite :

Deux motifs de base sont possibles étant donnée la géométrie de la molécule :



Motif en demi-arêtes de poisson.



Motif en arête de poisson.



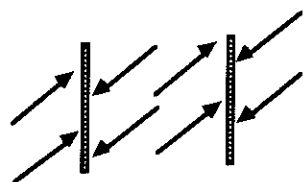
désigne la matrice anionique ou le groupement stérique.



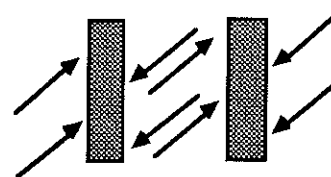
désigne le cation 2A5NP⁺.

L'arrangement de ces deux motifs de base permet d'obtenir trois types de structures qu'on retrouve dans la majorité des sels de 2A5NP⁺ et des dérivés moléculaires de la 2A5NP. Pour chacune de ces structures, deux schémas sont proposés : l'un résulte de l'accolement simple des motifs de base, dans le cas où des interactions fortes se situent entre anions, l'autre représente le même arrangement plus compact, dans le cas où des interactions fortes se situent entre deux cations.

- Type I centrosymétrique :



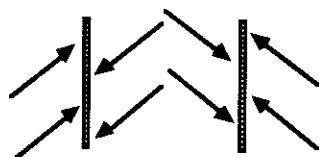
Type Ia.

exemple : $2A5NP^+ NO_3^{-(3)}$ 

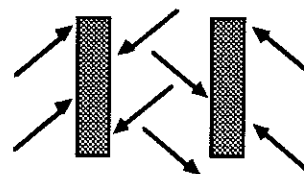
Type Ib.

exemple : $2A5NP^+ HSO_4^-$ (notre travail)

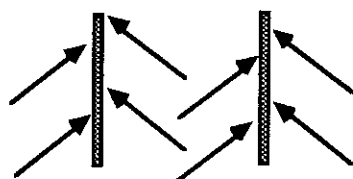
- Type II centrosymétrique



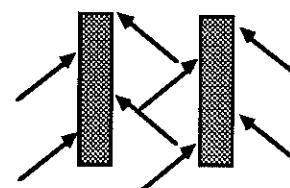
Type IIa.

exemple : $2A5NP^+ BF_4^-$ (notre travail)Type IIb : apparition d'un sous motif en zigzag
exemple : 4-méthylaminonitrobenzène⁽⁴⁾⁽⁵⁾

- Type III non centrosymétrique :



Type IIIa.

exemple : $2A5NP^+ H_2PO_4^{-(6)}$ Type IIIb : sous motif en zigzag
exemple : $COANP^{(7)}$, $NPP^{(8)}$

Les autres combinaisons de ces motifs de base conduisent simplement aux mêmes types de structure que celles citées, avec une maille multiple. Par exemple un motif composé de deux arêtes de poisson en opposition est assimilable au premier type de structure. M.C. Etter⁽⁴⁾⁽⁵⁾ a déjà étudié le cas des arrangements en zigzag sur des molécules dérivées de la 2A5NP dans lesquelles un proton du radical NH_2 est remplacé par un groupe stérique.

Notre ingénierie consiste à choisir une matrice qui nous permette d'obtenir le troisième type de structure.

I. 3 - Matrices anioniques choisies

L'obtention de la non-centrosymétrie de l'édifice cristallin que l'on cherche à bâtir repose sur une démarche simple : les cations $2A5NP^+$ sont porteurs d'un moment

dipolaire fondamental dû à la délocalisation des charges. Il faut donc choisir des anions aptes à éloigner les cations $2A5NP^+$ les uns des autres de façon à éviter qu'ils se mettent en opposition, créant ainsi un centre de symétrie local qui conditionnerait l'apparition d'une structure globale centrosymétrique. Un tel écrantage peut se faire de différentes façon par des anions qui ont un effet stérique :

- en choisissant des anions minéraux sphériques ou quasi sphériques faiblement chargés et possédant un volume le plus grand possible : nous avons essayé les anions bichromate ($75\text{\AA}^3/1e^-$), tétrafluoroborate ($85\text{\AA}^3/1e^-$) et le tétrachloroindate ($150\text{\AA}^3/1e^-$).

- en choisissant des anions minéraux présentant des structures en agrégats ou à caractère polymère grâce aux liaisons hydrogène qui les rassemblent : nous avons utilisé les polyanions monohydrogénomonosulfate, dihydrogénomonoarséniate et monohydrogénophosphite.

- les halogénures (chlore, brome, iode) peuvent aussi se comporter, à notre grande surprise, de la même manière que les polyanions précédents, donnant lieu aux mêmes types de structure.

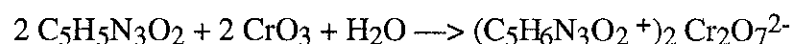
Il est évident qu'il faut éviter de choisir des anions trop fortement chargés car on densifie alors le nombre de cations $2A5NP^+$ dans la structure, donc on augmente les possibilités de les rapprocher et par la suite d'induire l'apparition de centres de symétrie locaux : ceci a été démontré dans la structure du tétrachlorocuprate de bis (2-amino-5-nitropyridinium) (groupe d'espace : $P2_1/c$)(3).

II - Les sels contenant des anions quasi sphériques

II. 1 - Le bichromate de bis (2-amino-5-nitropyridinium)

Préparation chimique :

L'ion bichromate provient de l'oxyde de chrome (VI) CrO_3 . Nous avons effectué de nombreux essais dans différents solvants tel que l'eau, l'acide acétique, l'alcool, l'acétone. 0,002 mole de 2A5NP a finalement été dissoute dans 20cc d'acide acétique pur puis 0,002 mole d'oxyde de chrome et 2cc d'eau sont ajoutés à la solution.



Les conditions de croissance des cristaux et le mode opératoire pour l'obtention du composé présentent certaines difficultés. Si nous constatons que le pH de la solution possède peu d'influence sur la croissance, il n'en est pas de même pour les proportions des matières premières et leurs concentrations. Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le rapport 1:1. Dans ces conditions précises, une lente évaporation de la solution donne lieu à la cristallisation de prismes marron d'une taille de $0,20 \times 0,30 \times 0,55 \text{mm}^3$. En dehors de ces conditions des fines aiguilles marron apparaissent. Nous remarquons cependant que quelles que soient les conditions de croissance, la phase recherchée cristallise ce qui indique une grande stabilité chimique du composé.

Résultats expérimentaux :

Nous avons donc obtenu des cristaux de dimensions suffisantes pour faire une étude structurale aux rayons X. Le cristal choisi mesure environ $0,25 \times 0,30 \times 0,61 \text{mm}^3$. La maille obtenue est la suivante :

$$\begin{aligned} a &= 22,454(6) \text{\AA} \\ b &= 15,129(2) \text{\AA} \\ c &= 5,189(2) \text{\AA} \\ V &= 1762,9(8) \text{\AA}^3 \end{aligned}$$

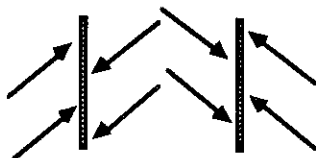
Le groupe d'espace dans lequel la structure a été résolue est $\text{P2}_1\text{nb}$. La non-centrosymétrie a été confirmée par l'observation d'un signal de second harmonique

résultant de l'illumination d'un échantillon de poudre par un rayonnement issu d'un laser Nd³⁺ : YAG (1,06µm). Ce signal est de l'ordre de celui du KH₂PO₄ (KDP), c'est à dire relativement faible. Les paramètres de collecte des intensités, les corrections apportées à ces intensités, la méthode de résolution de structure et les conditions d'affinement sont précisés dans le paragraphe "experimental" de la publication ci-après. La structure a été résolue avec un facteur de confiance de 0,027 ($R_w = 0,029$) pour 2514 intensités hkl indépendantes.

Le réseau de liaisons hydrogène qui conditionne la stabilité de l'empilement cation-anion est le suivant (distance maximale H----O = 2,54Å) :

Liaisons hydrogène	d _{D—H} (Å)	d _{H—A} (Å)	d _{D—A} (Å)	$\widehat{D—H—A}$ (°)
N(1)—H(1)-----O(6)	0,75(3)	2,10(3)	2,841(4)	170(4)
N(1)—H(2)-----O(2)	0,91(3)	1,96(3)	2,848(3)	163(3)
N(2)—H(3)-----O(1)	0,76(4)	1,99(4)	2,751(3)	174(5)
C(3)—H(4)-----O(2)	1,00(4)	2,37(4)	3,278(4)	152(5)
C(5)—H(5)-----O(11)	1,14(4)	2,18(4)	3,307(4)	168(5)
N(4)—H(7)-----O(4)	0,91(4)	2,21(4)	2,962(4)	140(4)
N(4)—H(8)-----O(5)	0,95(4)	2,09(4)	3,035(4)	177(3)
N(5)—H(12)---O(4)	0,72(3)	2,05(3)	2,739(3)	160(4)
C(8)—H(10)-----O(8)	0,91(4)	2,44(4)	3,252(4)	150(5)
C(10)—H(11) O(5) O(7)	0,96(4)	2,44(4)	3,240(4)	141(5)
		2,49(4)	3,019(4)	114(5)

L'arrangement des cations 2A5NP⁺ est une structure en demi-arêtes de poisson centrosymétrique de type IIa (figure 6) :



Les deux sites indépendants de cations sont accrochés à un anion Cr₂O₇²⁻ par un atome d'hydrogène du groupement NH₂ et le radical NH, et à un autre anion par l'autre atome d'hydrogène du groupement NH₂. Les motifs de base en demi-arêtes de poisson sont reliés entre eux par deux liaisons hydrogène C—H----O dont une est relativement courte : d_{hydrogène-accepteur} = 2,18(4)Å contre 2,44(4)Å pour la seconde. Nous expliquons donc la grande stabilité chimique de ce matériau par l'existence d'un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. Les couches cations-anions-cations se déduisent l'une de l'autre par l'effet de l'axe 2₁ parallèle à l'axe **a**. Le groupement NO₂ de chaque cation subit une légère distorsion qui rend le cation non-planaire : les deux angles de torsion entre le plan du cycle et celui du groupement NO₂ des premiers et seconds sites

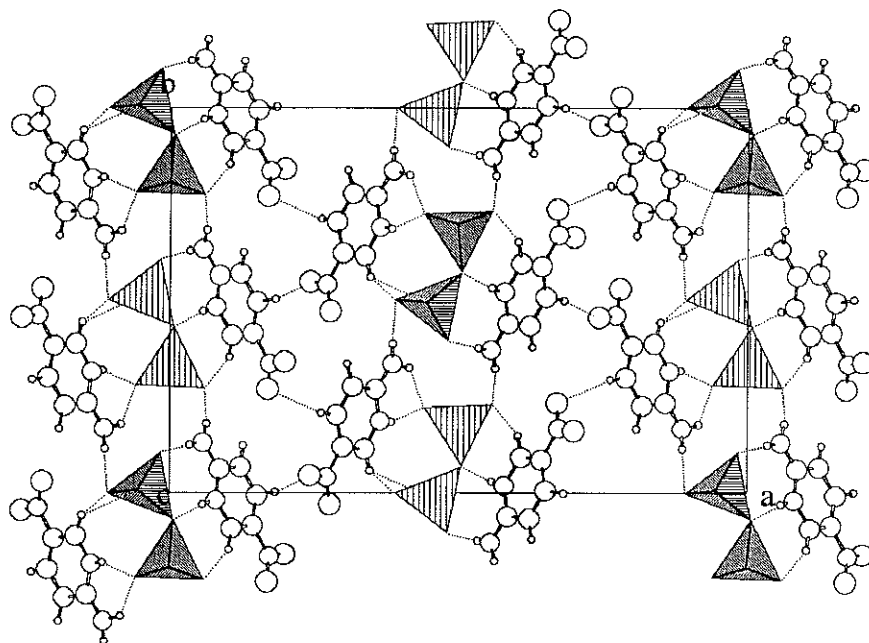


Figure 6 : structure du bichromate de bis (2-amino-5-nitropyridinium)

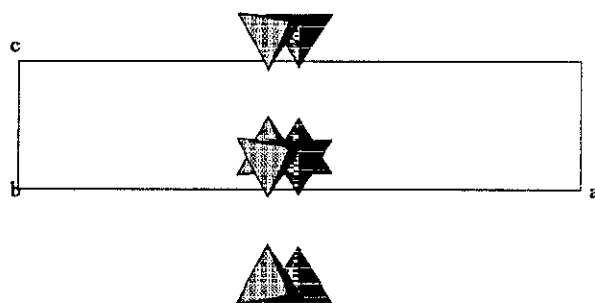


Figure 7 : distance minimale O—O entre anions selon c : 3,079(3)Å

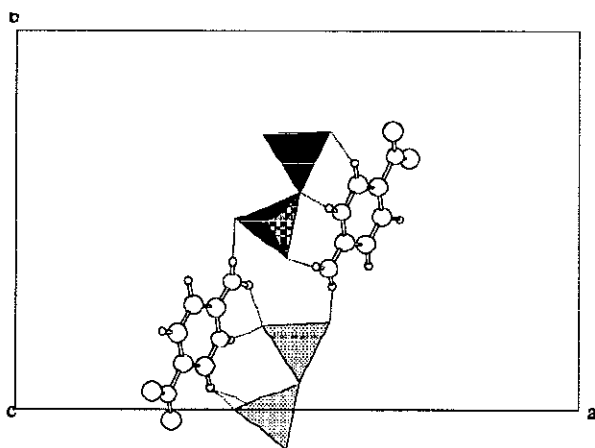


Figure 8 : arrangement pseudo-centrosymétrique des deux sites cationiques

sont respectivement de $7,5(5)^\circ$ et $6,8(8)^\circ$. Cette déformation provient de la proximité des cations $2A5NP^+$ due à la répartition de la charge positive diffuse sur le cation qui induit un réseau d'interactions $C-H\cdots O$ rapprochant les groupements NO_2 sensiblement électro-négatifs. La non-centrosymétrie du système provient du réseau anionique qui, grâce à la géométrie de l'anion $Cr_2O_7^{2-}$, ne possède pas de centre de symétrie local. Aucune liaison hydrogène ne relie les anions $Cr_2O_7^{2-}$ entre eux. Les plus courtes distances trouvées entre anions sont de $2,977(3)\text{\AA}$ selon **b** (figure 6) et $3,079(3)\text{\AA}$ selon **c** (figure 7). Ces distances sont relativement longues au regard des distances interanions observées dans le dihydrogènomonophosphate de 2-amino-5-nitropyridinium ($2A5NPDP$)⁽⁶⁾ qui sont de l'ordre de $1,8\text{\AA}$. Cet espace entre anions permet aux cations de se rapprocher. La distance entre eux devenant très courte, l'interaction dipolaire devient prépondérante. La distance NH_2-NH_2 est courte : $3,896\text{\AA}$ comparée à celle donnée dans le $2A5NPDP$ non centrosymétrique : $NH_2-NH_2 = 5,675\text{\AA}$. Pour bien comprendre la pseudo-centrosymétrie de la structure, il suffit de remarquer que les distances $O-O$ les plus courtes, $2,977\text{\AA}$, sont de l'ordre de grandeur d'une distance donneur-accepteur d'une liaison hydrogène. Pour rendre l'effet d'écran suffisamment efficace, il "manque" entre deux anions l'encombrement d'un atome d'hydrogène. Les groupements NH_2 des cations peuvent donc se rapprocher et les cations se placent en opposition. La figure 8 montre bien comment les cations se sont rapprochés entre les deux anions $Cr_2O_7^{2-}$ et comment le "pont" entre anions est établi par les groupements NH_2 des cations.

Conclusion :

Les cristaux de bonne qualité de ce matériau sont assez difficiles à synthétiser. Ils sont remarquablement stables. Bien que la structure soit non centrosymétrique, le signal de second harmonique du composé est faible. En fait, la structure est pseudo-centrosymétrique au niveau des entités non linéaires : avec l'anion $Cr_2O_7^{2-}$, nous n'avons pas réussi à éloigner suffisamment les cations organiques en créant un réseau dense d'anions ($d_{NH_2-NH_2} = 3,896\text{\AA}$). Ceux-ci, trop éloignés, laissent un espace suffisant pour permettre aux interactions dipolaires des cations de devenir prépondérantes.

II. 2- Les hexachloroindates de ter (2-amino-5-nitropyridinium)

Notre intention était de former l'anion tétraédrique tétrachloroindate, InCl_4^- , dont le rapport volume sur charge, $150\text{\AA}^3$ pour un électron, peut être favorable à la création d'un effet d'écran. Nous espérions donc la cristallisation d'un sel ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+ \text{InCl}_4^-$).

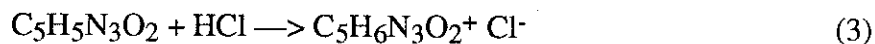
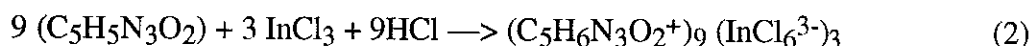
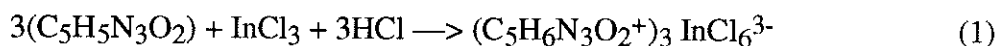
Préparation chimique :

Nous avons dissous à chaud 0,004 mole de 2-amino-5-nitropyridine dans 10cc d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,6 mole/l, puis 0,004 mole de trichlorure d'indium (InCl_3) a été ajoutée. Après refroidissement, nous avons laissé évaporer la solution à température ambiante.

Nous voulions obtenir la réaction suivante :



L'évaporation lente de la solution fait cependant apparaître trois phases différentes : deux d'entre elles, sous forme de prismes trapus de couleur jaune de dimensions $0,5 \times 0,4 \times 0,3\text{mm}^3$; la troisième phase cristallisée se présente en prismes plus allongés poussant facilement jusqu'à 1cm^3 . La résolution des structures nous a confirmé l'existence de trois phases correspondant aux trois réactions inattendues suivantes :



Des mélanges de cristaux issus des réactions (1) (2) et (3) ont été réduits en poudre et des tests de génération de second harmonique utilisant un faisceau laser Nd^{3+} : YAG ($1,06\mu\text{m}$) ont été réalisés. Ces tests, tous positifs et d'intensités parfois importantes, ont permis d'isoler le chlorure de 2-amino-5-nitropyridinium, phase responsable d'une intensité de second harmonique sur poudre équivalente qualitativement à celle du MAP (méthyl-2-(2,4-dinitrophényl)aminopropanoate)⁽⁹⁾. Ce remarquable résultat sera expliqué dans le paragraphe qui décrit la structure du chlorure de 2-amino-5-nitropyridinium. En fait la formation de l'anion InCl_4^- n'a pas eu lieu en présence du cation 2-amino-5-nitropyridinium mais l'anion octaédrique InCl_6^{3-} est

formé préférentiellement. Ce sont les déterminations des structures cristallines des phases (1) et (2) que nous allons décrire qui ont établi la structure de l'anion InCl_6^{3-} et qui montrent l'effet de la charge élevée de l'anion (3 électrons pour $235\text{\AA}^3$) sur la densification des cations 2-amino-5-nitropyridinium, donc sur la formation de phases centrosymétriques.

Notons que les types d'anions InCl_nP^- déjà mis en évidence dans des structures cristallines sont InCl_4^- de symétrie D_{2d} dans $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}] \text{InCl}_4^{(10)}$ et InCl_5^{2-} de symétrie C_{4v} dans $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{InCl}_5^{(11)}$. La formation de ces anions dépend du nombre et de la position des atomes d'hydrogène de la molécule organique aptes à former des liaisons hydrogène.

II. 2. a - L'hexachloroindate de ter (2-amino-5-nitropyridinium)

La maille affinée au diffractomètre automatique 4 cercles est la suivante :

$$\begin{aligned} a &= 10,942(2)\text{\AA} \\ b &= 32,99(1)\text{\AA} \\ c &= 7,552(4)\text{\AA} \\ \beta &= 98,26(3)^\circ \\ V &= 2698(3)\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

Le groupe d'espace trouvé est monoclinique centrosymétrique : $P 2_1/a$. Les liaisons hydrogène qui assurent la cohésion de la structure sont décrites ci-dessous (distance maximale $\text{H}-\text{Cl} = 2,81\text{\AA}$):

Liaisons hydrogène	$d_{\text{D}-\text{H}} (\text{\AA})$	$d_{\text{H}-\text{A}} (\text{\AA})$	$d_{\text{D}-\text{A}} (\text{\AA})$	$\widehat{\text{D}-\text{H}-\text{A}} (^\circ)$
N11—H11-----Cl6	0,73(4)	2,52(4)	3,239(4)	167(4)
N12—H17-----Cl2	0,76(4)	2,77(5)	3,344(4)	134(5)
C12—H12-----Cl3	0,87(4)	2,75(4)	3,529(4)	151(4)
N21—H21-----Cl5	0,87(4)	2,39(4)	3,177(4)	152(4)
N22—H26-----Cl5	1,00(6)	2,35(6)	3,293(4)	157(4)
N22—H26-----O22	1,00(6)	2,34(6)	2,757(6)	104(4)
N22—H27-----O11	0,85(4)	2,14(4)	2,991(6)	175(4)
N31—H31-----Cl4	0,83(4)	2,55(4)	3,270(3)	145(4)
N32—H36-----Cl6	0,74(4)	2,61(4)	3,312(4)	160(3)
N32—H37-----Cl3	0,84(5)	2,42(5)	3,223(4)	160(5)

Nous remarquons que l'angle de la liaison hydrogène N22—H26-----O22 est très faible : 104° au lieu de 160° environ. Le groupement N22—H26 possède deux

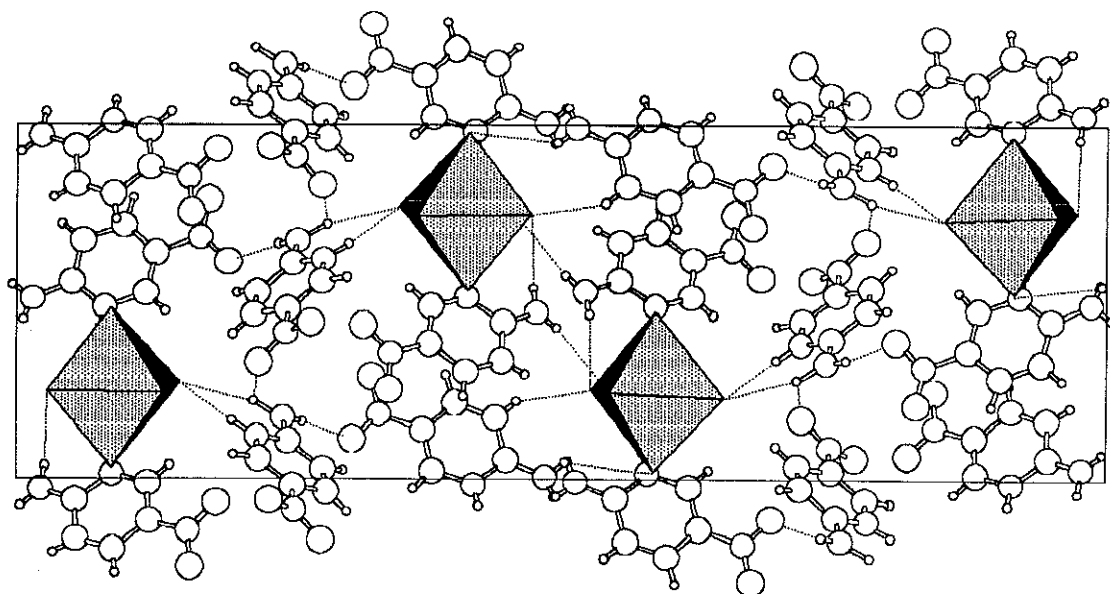


Figure 9 : projection selon c de la structure centrosymétrique du $(C_5H_6N_3O_2^+)_3 InCl_6^{3-}$

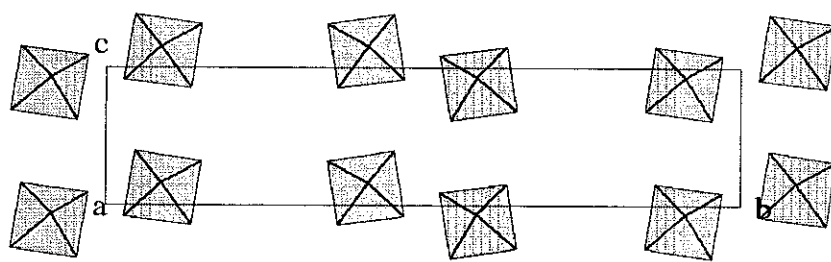


Figure 10 : distance minimale Cl—Cl suivant c : 3,95Å

accepteurs dont une fois vers un chlore. Le chlore, très électronégatif, attire plus fortement l'hydrogène et contraint cette liaison à une géométrie habituelle au détriment de la liaison N—H---O. Cette observation est confirmée par une plus petite distance H---Cl, compte-tenu du rayon ionique du chlore. La chaîne cationique centrée en $1/2b$ parallèle à a est composée de 4 molécules : deux d'entre elles constituent des sites indépendants, les deux autres se déduisant par deux centres de symétrie situés en $(0, 1/2, 0)$ et $(1/2, 1/2, 0)$ (figure 9). Le même type de chaîne se retrouve en $0b$ parallèle à a , se déduisant de la précédente par le miroir "a" parallèle à (a, c) en $1/4b$. La chaîne cationique située en $1/4a$ est constituée du troisième site indépendant. Cette chaîne est composée d'une molécule organique et de ses équivalentes par le miroir a. La quatrième chaîne située en $3/4b$ se déduit de la précédente par l'axe 2_1 situé en $1/4a$ et $1/2c$. Les octaèdres InCl_6^{3-} sont relativement éloignés les uns des autres ce qui permet aux cations de se rapprocher (figure 9). L'effet d'écran escompté n'a pas lieu puisque les octaèdres ne forment pas le "mur" isolant les cations : la distance minimale chlore—chlore entre deux octaèdres est de $3,95\text{\AA}$ (figure 10). La plus courte distance anion—anion est bien plus importante que la somme des rayons ioniques du chlore ($1,81\text{\AA} \times 2 = 3,62\text{\AA}$). Les cations responsables des propriétés optiques non linéaires ont donc toute latitude pour se rapprocher et se positionner de manière centrosymétrique. Deux des sites sont en effet dans une configuration correspondant au type en demi-arêtes de poisson IIa, le troisième correspond au modèle en zigzag IIb.

Conclusion :

L'anion formé par évaporation lente d'une solution de InCl_3 et HCl n'était pas celui favorable à l'obtention d'une phase non centrosymétrique : la charge importante de l'anion rapproche les cations organiques ($d_{\text{NH}_2\text{---NH}_2} = 3,465\text{\AA}$) et favorise leurs interactions dipolaires. Ainsi, les octaèdres ne créent pas l'effet d'écran espéré.

II. 2. b - Le ter (hexachloroindate) de nona (2-amino-5-nitropyridinium)

Des difficultés expérimentales nous ont empêchés d'obtenir une structure précise de cette phase. Nous avons néanmoins obtenu un résidu de 4,3% pour 6553 intensités indépendantes. Le modèle présenté est donc proche de la réalité. Certains atomes d'hydrogène ayant un rôle particulièrement important seront dessinés.

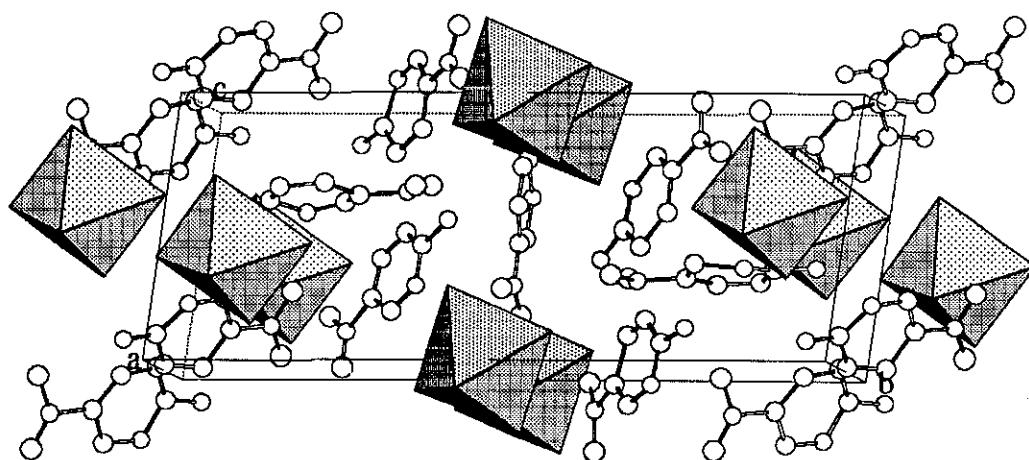


Figure 11 : structure pseudo-centrosymétrique du $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+)_9 (\text{InCl}_6^{3-})_3$

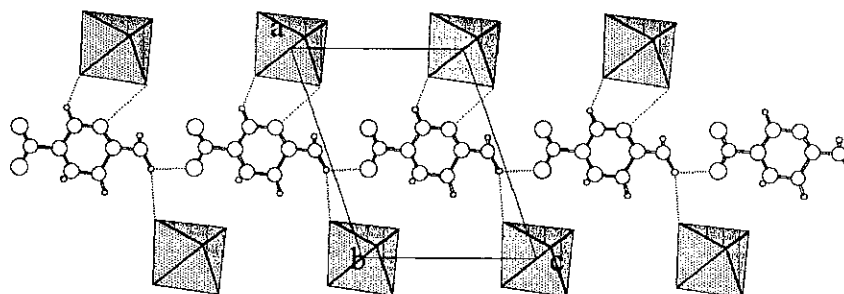


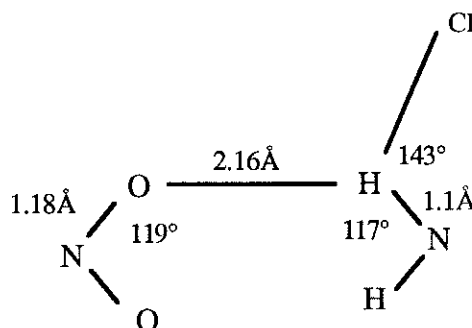
Figure 12 : enchaînement des cations $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+$ créant la non-centrosymétrie

Maille affinée par le diffractomètre :

$$\begin{aligned}a &= 11,58(1)\text{\AA} \\b &= 21,65(2)\text{\AA} \\c &= 8,750(2)\text{\AA} \\\alpha &= 90,68(3)^\circ \\\beta &= 108,96(5)^\circ \\\gamma &= 75,1(1)^\circ \\V &= 1998(4)\text{\AA}^3\end{aligned}$$

Le groupe d'espace trouvé est triclinique non centrosymétrique : P1.

Seule la molécule organique centrale brise la centrosymétrie de cette structure (figure 11). La figure 12 montre l'enchaînement polaire des cations centraux. La structure contient donc un empilement plan d'entités dipolaires quasiment parfait. Les molécules ne sortent pratiquement pas du plan (*a*, *c*) de la maille (l'angle du cycle et du plan est de l'ordre de 3° seulement). Les différents cations de la chaîne se déduisent par translation suivant *c*. Si nous observons à présent les liaisons hydrogène, l'une d'entre elles s'avère particulièrement intéressante :



Cette liaison est moyenne : 2,16Å. L'angle très faible de la liaison s'explique par le caractère bifurqué de la liaison : l'hydrogène possède deux accepteurs (atome d'oxygène et atome de chlore). L'angle N—H---O est de 117° et l'angle N—H---Cl de 143°. La caractéristique la plus intéressante de cette liaison se situe au niveau de l'accepteur oxygène : l'angle N—O---H est de 119°. Il semble que l'oxygène du groupement NO₂ soit hybridé. Si cette hybridation est effective, alors elle peut induire un transfert de charge entre chaque cation non linéaire de proche en proche prolongeant le transfert de charge intramoléculaire par un transfert intermoléculaire.

II. 2. c - Conclusion.

La difficile séparation des trois phases du système InCl_3 - HCl - $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ pose des problèmes de croissance des cristaux des phases d'hexachloroindate. D'autre part, le signal de second harmonique sur poudre de la phase P1 n'est pas connu puisqu'elle n'a pas pu être isolée totalement des autres. L'intensité de ce signal pourrait nous donner une idée sur l'existence du transfert de charge éventuel entre cations 2A5NP^+ de la phase triclinique. Enfin, le nombre d'intensités observées (6553) et le nombre de paramètres indépendants (1216) de la structure triclinique nous empêche d'obtenir un facteur de confiance faible. Nous avons le modèle de la structure finale mais il serait intéressant de traiter ces données avec un programme d'affinement plus élaboré, sachant que les structures tricliniques non centrosymétriques sont assez rares. Ces deux phases d'hexachloroindate nous révèlent la géométrie de l'anion octaédrique InCl_6^{3-} non encore signalée :

Géométrie de l'anion InCl_6^{3-} dans la structure $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+)_3 \text{InCl}_6^{3-}$ ($\text{P2}_1/\text{a}$) :

$\text{In}-\text{Cl1} = 2,4674(9)\text{\AA}$	$\text{Cl1}-\text{In}-\text{Cl2} = 174,78(4)^\circ$	$\text{Cl2}-\text{In}-\text{Cl6} = 88,61(4)^\circ$
$\text{In}-\text{Cl2} = 2,4667(9)\text{\AA}$	$\text{Cl1}-\text{In}-\text{Cl3} = 87,00(4)^\circ$	$\text{Cl3}-\text{In}-\text{Cl4} = 88,91(3)^\circ$
$\text{In}-\text{Cl3} = 2,567(1)\text{\AA}$	$\text{Cl1}-\text{In}-\text{Cl4} = 89,06(4)^\circ$	$\text{Cl3}-\text{In}-\text{Cl5} = 177,91(3)^\circ$
$\text{In}-\text{Cl4} = 2,509(1)\text{\AA}$	$\text{Cl1}-\text{In}-\text{Cl5} = 95,06(4)^\circ$	$\text{Cl3}-\text{In}-\text{Cl6} = 91,57(3)^\circ$
$\text{In}-\text{Cl5} = 2,528(1)\text{\AA}$	$\text{Cl1}-\text{In}-\text{Cl6} = 88,41(4)^\circ$	$\text{Cl4}-\text{In}-\text{Cl5} = 91,43(3)^\circ$
$\text{In}-\text{Cl6} = 2,574(1)\text{\AA}$	$\text{Cl2}-\text{In}-\text{Cl3} = 88,80(4)^\circ$	$\text{Cl4}-\text{In}-\text{Cl6} = 177,40(4)^\circ$
	$\text{Cl2}-\text{In}-\text{Cl4} = 93,96(4)^\circ$	$\text{Cl5}-\text{In}-\text{Cl6} = 88,18(3)^\circ$
	$\text{Cl2}-\text{In}-\text{Cl5} = 89,12(4)^\circ$	

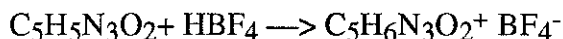
Cet octaèdre possède deux distances légèrement plus grandes ($2,567(1)\text{\AA}$ et $2,574(1)\text{\AA}$) que celles observées dans les octaèdres présents dans la structure P1, toutes voisines de $2,50\text{\AA}$.

II. 3 - Le tétrafluoroborate de 2-amino-5-nitropyridinium

L'acide tétrafluoroborique est un monoacide dont l'anion BF_4^- tétraédrique possède un volume d'environ $80\text{\AA}^3$. Ce rapport volume sur charge élevé pourrait être favorable à l'obtention d'une structure non centrosymétrique.

Préparation chimique :

4/1000 de mole de 2A5NP est ajoutée à une solution d'acide tétrafluoroborique (10cc d'eau pour 4/1000 mole de HBF₄) préalablement chauffée. Pour obtenir une solution suffisamment saturée (le produit final est souvent plus soluble que la 2A5NP pure), nous sommes obligés de chauffer la solution à 60°C et d'ajouter même jusqu'à 5cc d'acide acétique pour éviter le rejet de 2A5NP, très peu soluble à pH élevé. La réaction suivante se produit au cours du refroidissement et de l'évaporation lente :



Les monocristaux sont recueillis sous forme d'aiguilles jaune clair de dimensions 0,2 x 0,3 x 2mm³.

Résultats expérimentaux :

La maille affinée par le diffractomètre est la suivante :

$$\begin{aligned} a &= 7,125(3)\text{\AA} \\ b &= 25,393(6)\text{\AA} \\ c &= 5,126(2)\text{\AA} \\ \beta &= 103,59(3)^\circ \\ V &= 901,5(9)\text{\AA}^3. \end{aligned}$$

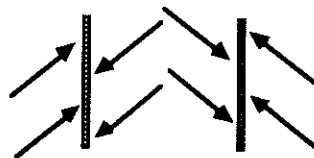
Le groupe d'espace est P2₁/n. La géométrie des liaisons hydrogène est donnée dans le tableau ci-dessous (distance maximale H----F = 2,33Å) :

Liaisons hydrogène	d _{D—H} (Å)	d _{H—A} (Å)	d _{D—A} (Å)	D—H—A (°)
N1—H(N) ---- F2	0,84(2)	2,48(2)	3,103(3)	131(2)
N1—H(N) ---- F2		2,40(2)	3,048(2)	135(2)
N1—H(N) ---- F4		2,31(3)	2,954(3)	134(2)
N2—H5 ---- F2	0,91(3)	2,51(3)	3,116(3)	124(2)
N2—H5 ---- F2		2,40(3)	3,056(3)	129(2)
N2—H5 ---- F4		2,19(3)	2,959(3)	142(2)
N2—H6 ---- F3	0,83(3)	2,05(3)	2,853(3)	165(3)
C1—H1 ---- F1	0,93(3)	2,54(3)	3,432(2)	163(2)
C1—H1 ---- F4		2,52(2)	3,115(3)	122(2)
C3—H3 ---- O1	0,97(3)	2,37(3)	3,271(4)	155(2)

Certains atomes de fluor sont trois voire quatre fois accepteurs de protons. Il est donc "naturel" que l'angle D—H----A soit relativement faible (120 à 130° environ). Les

atomes de fluor une seule fois accepteurs comme F1 et F3 induisent des angles autour de 160° de liaisons plus habituels dans la liaison hydrogène.

La figure 13 nous montre une structure centrosymétrique en demi-arêtes de poisson du type IIa :



Le réseau anionique est une nouvelle fois peu compact. Les anions BF_4^- forment un réseau peu dense qui ne fait pas écran aux interactions dipolaires. Les distances entre anions sont en effet de $2,803(2)\text{\AA}$ et $3,007(2)\text{\AA}$. Ces distances sont toujours de l'ordre de grandeur d'une distance donneur-accepteur d'une liaison hydrogène ce qui prouve que le mur n'est pas assez hermétique pour repousser les cations. Ceux-ci, trop proches les uns des autres ($d_{\text{NH}_2-\text{NH}_2} = 3,527(2)\text{\AA}$), se positionnent de manière centrosymétrique. La figure 14 nous montre une structure proche d'une structure en zigzag. La liaison hydrogène $\text{C3}-\text{H3} \cdots \text{O1}$ reliant deux cations présente les caractéristiques d'une liaison hydrogène moyenne, comparables à celles des autres liaisons $\text{C}-\text{H} \cdots \text{F}$ parfois plus longues. La distance donneur-accepteur de cette liaison ($3,271(4)\text{\AA}$) est inférieure à la distance NH_2-NH_2 entre deux cations situés de part et d'autre des anions BF_4^- ($3,527(2)\text{\AA}$). Cette interaction n'est cependant pas assez forte pour briser la centrosymétrie de la structure et obtenir un arrangement en zigzag non centrosymétrique. Il faut remarquer la grande similitude entre la figure 14 (structure du $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+ \text{BF}_4^-$) et la figure 6 (structure du $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). En effet, la distance entre deux anions est similaire : autour de $3\text{\AA}$. Un cation 2A5NP^+ "se couche" sur un anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ou sur les deux anions BF_4^- les plus proches, relié à ceux-ci par des liaisons hydrogène issues de NH_2 , NH^+ et un CH du cycle pyridine et dirigées vers les accepteurs O ou F. Le fluor étant beaucoup plus électronégatif que l'oxygène, les liaisons hydrogène du tétrafluoroborate sont nettement plus nombreuses.

La vue dans le plan (**a+c**, **b**) (figure 15) nous révèle une structure en couches. Seule l'existence des liaisons hydrogène longues dont les accepteurs sont F2 et F4, permet de comprendre la cohésion du cristal. Ces liaisons longues donc peu énergétiques mais nombreuses relient les différentes couches formées par les cations 2A5NP^+ .

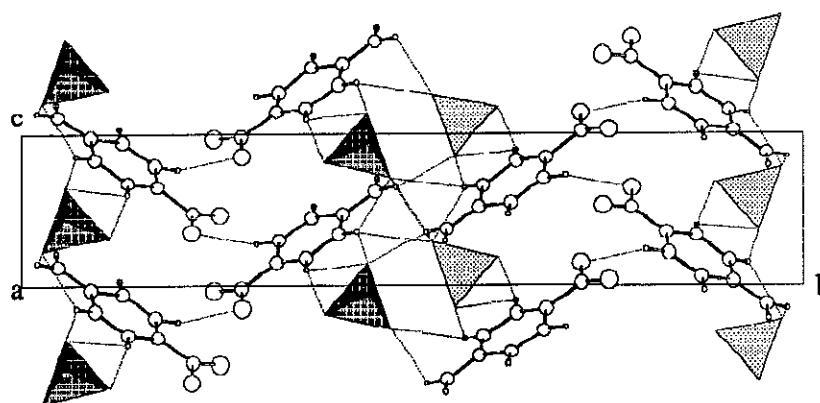


Figure 13 : structure en demi-arêtes de poisson du $C_5H_6N_3O_2^+ BF_4^-$

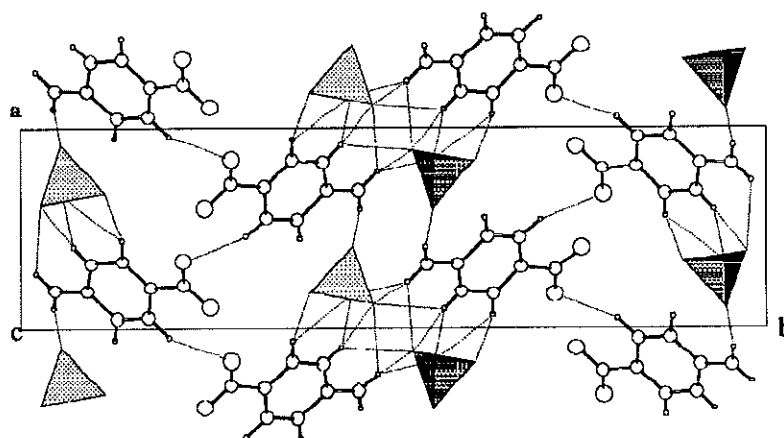


Figure 14 : motifs en zigzag du $C_5H_6N_3O_2^+ BF_4^-$

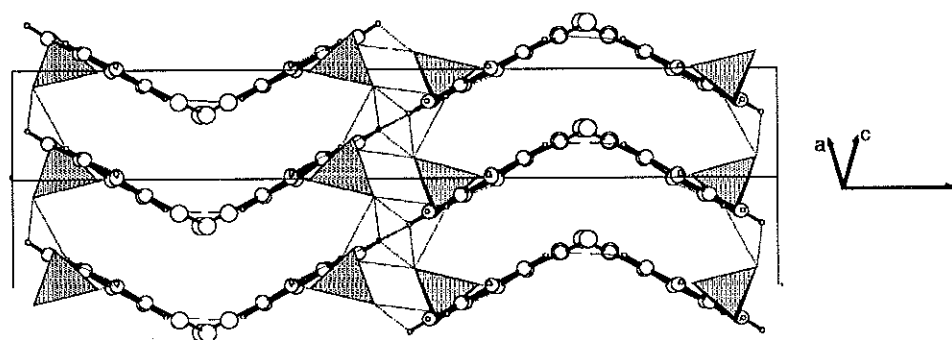


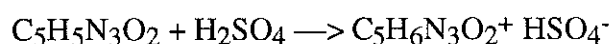
Figure 15 : structure en couches du $C_5H_6N_3O_2^+ BF_4^-$

III - Les sels contenant des polyanions

III. 1 - Le monohydrogénosulfate de 2-amino-5-nitropyridinium

Préparation chimique :

0,01 mole de 2A5NP pure est dissoute à 60°C environ dans une solution diluée d'acide sulfurique contenant 0,035 mole d'acide pour 50cc d'eau. Le refroidissement et l'évaporation lente de la solution à température ambiante provoque la cristallisation de la phase recherchée:



Les cristaux sont des prismes orthorhombiques pratiquement incolores d'une taille maximale de 0,60 x 0,80 x 0,90 mm³.

Résultats expérimentaux :

Un monocristal de dimensions de 0,47 x 0,70 x 0,78mm³ a été disposé sur un diffractomètre 4 cercles CAD 4 Nonius. La maille mesurée possède les caractéristiques suivantes :

$$a = 29,617(9)\text{\AA}$$

$$b = 13,185(3)\text{\AA}$$

$$c = 9,013(2)\text{\AA}$$

$$V = 3519(3)\text{\AA}^3$$

Le groupe d'espace vérifié par l'absence de signal de second harmonique, est centrosymétrique : Pcab. Le facteur de confiance de la structure est de 0,049 ($R_w = 0,041$) pour 2483 réflexions indépendantes. La géométrie des liaisons hydrogène est décrite dans le tableau suivant (distance maximale H---O = 2,54Å).

Le nom des atomes, leurs coordonnées dans la maille et les distances interatomiques sont cités dans la publication se référant à ce matériau.

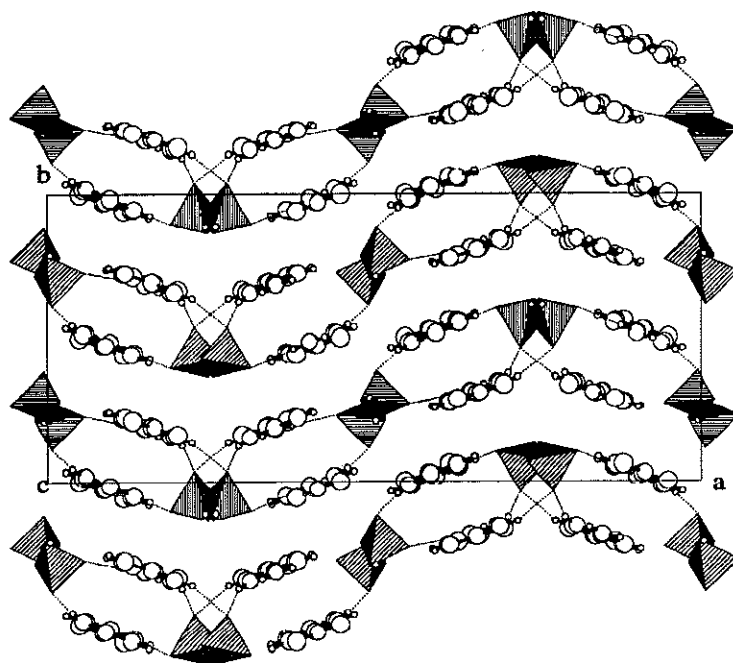


Figure 16 : structure du $C_5H_6N_3O_2^+ HSO_4^-$

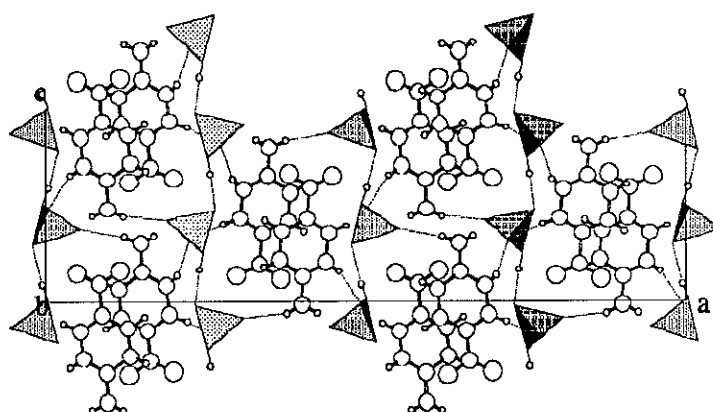


Figure 17 : couche du $C_5H_6N_3O_2^+ HSO_4^-$ situé en $3/4b$

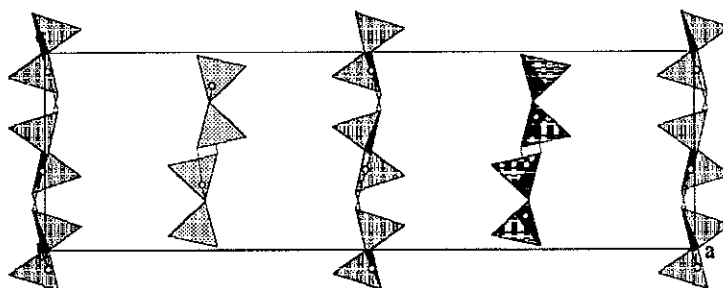


Figure 18 : colonnes polymères de $(HSO_4^-)_n$

Liaisons hydrogène	d_{D-H} (Å)	d_{H-A} (Å)	d_{D-A} (Å)	$\widehat{D-H-A}$ (°)
O14—H13----O13	0,80(3)	1,77(3)	2,573(3)	177(3)
O23—H14----O21	0,74(3)	1,84(3)	2,577(3)	173(4)
N12—H3----O11	0,77(3)	2,33(3)	2,976(4)	142(2)
N12—H6----O22	0,85(3)	2,05(3)	2,878(4)	167(3)
N13—H5----O11	0,78(3)	2,05(3)	2,771(3)	154(3)
C14—H4----O11	0,90(3)	2,23(3)	3,093(4)	159(3)
N21—H12----O24	0,83(3)	2,53(3)	3,211(4)	141(3)
N21—H11----O12	0,88(3)	2,14(3)	2,980(4)	159(3)
N22—H9----O24	0,82(3)	2,00(3)	3,205(4)	160(3)

Les cations de 2A5NP⁺ sont disposés parallèlement à l'axe *c* formant des couches qui ondulent autour du plan (*a*, *c*) à la cote de *b* = 1/4 et *b* = 3/4 (figure 16). Elles sont composées d'une série de deux cations organiques et de deux tétraèdres HSO₄⁻, reliés par des liaisons hydrogène très courtes. Seule la liaison N21—H12----O24 [distances H----A = 2,53(3) et D—A = 3,211(4)] est plus longue, O24 étant deux fois accepteur ; la même situation se reproduit avec O11 qui possède une liaison hydrogène plus longue que l'autre : $d_{H-A} = 2,33(3)$ Å et $2,05(3)$ Å.

La figure 17 correspond à une couche oscillant autour de la position *b* = 3/4. Chaque cation 2A5NP⁺ est relié aux deux colonnes de HSO₄⁻ voisines par quatre liaisons hydrogène (trois vers l'anion le plus proche, une vers l'autre). Les cations vont par paires en opposition. D'autre part, si nous prenons en compte un seul site de cation sur les deux, nous obtenons une structure polaire assimilable à celle du tartrate de 2-amino-5-nitropyridinium⁽²⁶⁾, cas extrême de l'arrangement en demi-arêtes de poisson (cations et matrice minérale sont alors quasiment parallèles). Le réseau anionique contient des colonnes de tétraèdres monohydrogénosulfate reliés par une liaison hydrogène courte (figure 18). La distance entre colonnes dans chaque plan situé en *b* = 0, 1/4, 1/2, 3/4 est trop importante pour former un écran aux interactions dipolaires des cations.

Conclusion :

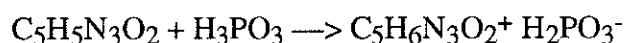
Nous avons obtenu un nouveau composé en couche, centrosymétrique, comportant de nombreuses liaisons hydrogène très courtes. Le réseau anionique se présente sous forme de colonnes sur lesquelles viennent se greffer les cations. Nous avons réussi à densifier le réseau anionique suivant une direction en créant des colonnes d'anions. Le tétraèdre HSO₄⁻ ne possède qu'un seul atome d'hydrogène et donne lieu à un agrégat unidimensionnel. L'effet d'écran n'est pas suffisant pour éliminer les interactions dipolaires entre cations.

III. 2 - Le phosphite de 2-amino-5-nitropyridinium

Nous avons vu dans la structure du monohydrogénosulfate de 2-amino-5-nitropyridinium que l'existence d'un seul atome d'hydrogène sur l'anion était insuffisante pour densifier un réseau anionique et induire la non-centrosymétrie. L'anion phosphite donne lieu à plusieurs types d'agrégats⁽¹²⁾ $(\text{HPO}_3\text{H}^-)_n$: nous espérons avec certains types créer un mur d'anions. Nous vérifions que l'unique atome d'hydrogène actif de l'anion phosphite ne suffit pas à écranter les interactions entre cations dans le phosphite de 2-amino-5-nitropyridinium, où une structure dimère $(\text{HPO}_3\text{H}^-)_2$ est privilégiée.

Préparation chimique :

0,01 mole de 2A5NP est dissoute à chaud (60°C) dans une solution diluée contenant 0,01 mole d'acide phosphoreux. Après refroidissement de la solution et lente évaporation à température ambiante, des cristaux prismatiques jaune clair se développent jusqu'à atteindre une taille de 1 x 0,6 x 0,6mm³ environ. La réaction chimique dont sont issus les cristaux est la suivante :



Résultats expérimentaux :

Un monocristal d'une taille de 0,96 x 0,52 x 0,40mm³ positionné sur un diffractomètre 4 cercles Nicolet XRD a donné la maille suivante :

$$a=16,861(7)$$

$$b=11,539(3)$$

$$c=11,146(5)$$

$$\beta=125,08(3)$$

$$V=1775(3)$$

Le groupe d'espace trouvé est centrosymétrique C2/c. Les coordonnées atomiques ont été affinées jusqu'à obtenir un facteur de confiance $R=0,040$ ($R_w = 0,042$) pour 2085 intensités indépendantes. La géométrie des liaisons hydrogène est donnée dans le tableau suivant (distance maximale H----O = 2,54Å).

Les paramètres de collecte des intensités, les corrections apportées à ces intensités, la méthode de résolution de structure et les conditions d'affinement sont précisés dans le paragraphe "experimental" de la publication ci-après.

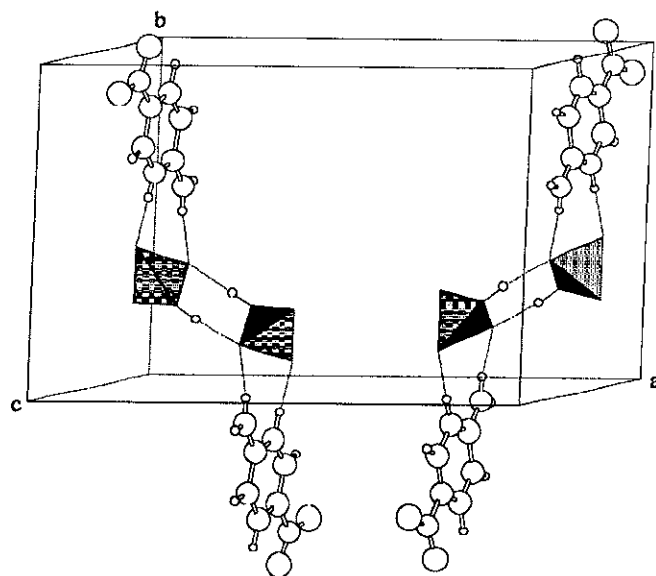


Figure 19 : quatre motifs indépendants du phosphite de 2-amino-5-nitropyridinium

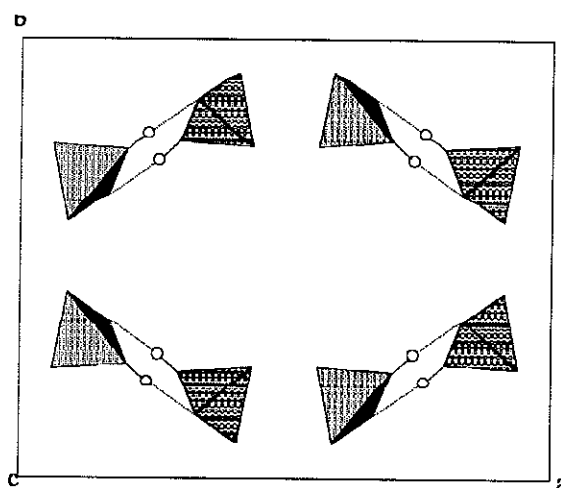


Figure 20 : réseau anionique

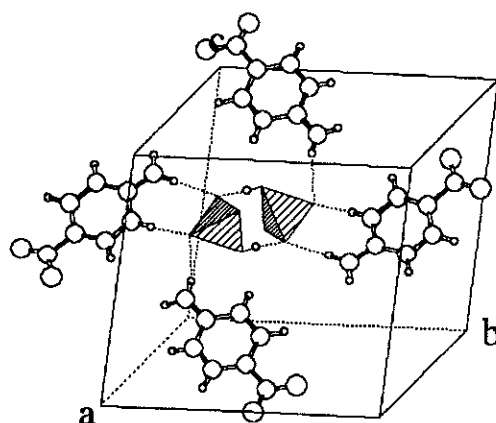


Figure 21 : environnement cationique
 du couple $(\text{H}_2\text{PO}_3^-)_2$

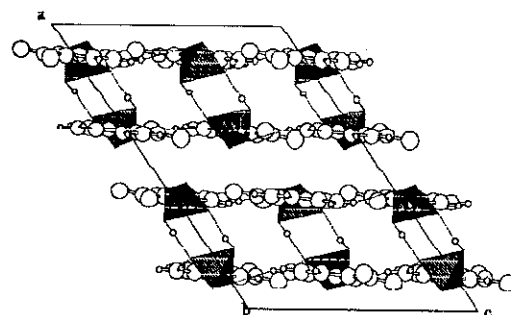


Figure 22 : structure en couches du
 phosphite

Liaisons hydrogène	d_{D-H} (Å)	d_{H-A} (Å)	d_{D-A} (Å)	$\widehat{D-H-A}$ (°)
O11—H2----O13	0,80(3)	1,77(3)	2,563(2)	173(2)
N1—H7----O13	0,89(3)	1,89(3)	2,769(2)	171(3)
N1—H8----O12	0,84(3)	2,03(3)	2,823(2)	157(2)
N3—H3----O12	0,90(3)	1,75(3)	2,655(2)	177(2)

Le groupe centrosymétrique C2/c impose l'existence d'un couple de cations 2A5NP⁺ se déduisant l'un de l'autre par un centre de symétrie. Nous avons donc un arrangement antiparallèle (figure 19). Deux molécules d'un même couple sont relativement éloignées ($d_{N1-N1} = 8,744\text{Å}$). Des couples d'anions HPO₃H⁻ se forment par l'intermédiaire de liaisons hydrogène très courtes ($d_{H...O} = 1,77\text{Å}$). Entre les deux anions d'un couple, existe toujours un des centres de symétrie du groupe. Il y a donc quatre couples d'anions dans la maille (figure 20). Chaque couples anions s'entourent de quatre cations 2A5NP⁺ (figure 21), eux-mêmes liés à quatre autres couples d'anions, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène courtes. Les atomes d'oxygène de l'anion phosphite, excepté celui du groupement O—H, donnent lieu à des liaisons hydrogène ; seul l'atome d'hydrogène lié à l'atome de phosphore ne participe pas à une liaison hydrogène. Les cations sont tous orientés parallèlement au plan (b, c). Comme dans les autres structures, les groupements NO₂ s'éloignent le plus possible de la matrice anionique, et se rassemblent au centre de la maille autour du centre de symétrie. La structure se présente sous forme de couches parallèles au plan (b, c) en $a = 1/4$ et $a = 3/4$, l'hydrogène du tétraèdre PO₃H étant toujours orienté vers l'extérieur de la couche (figure 22). La plus courte distance donneur-accepteur trouvée entre deux couches est de $2,67\text{Å}$. Enfin, si nous observons les liaisons hydrogène du côté accepteur, nous constatons les caractéristiques suivantes : P—O13 ---- H2 = $124(1)^\circ$, P—O13 ---- H7 = $110(1)^\circ$, P—O12 — H3 = $124(1)^\circ$, P—O12 ---- H8 = $111(1)^\circ$. Tous ces angles voisins de 120° nous laissent penser à un état d'hybridation sp² des deux atomes d'oxygène terminaux O12 et O13 du phosphite. Cet état d'hybridation pourrait être responsable d'un transfert de charge anion-cation.

Conclusion :

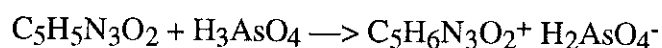
Le composé synthétisé C₅H₆N₃O₂⁺ H₂PO₃⁻ est centrosymétrique. Nous avons remarqué qu'étant donnée la disposition des anions, il n'était pas question de parler d'effet d'écran pour ce matériau. La plus courte distance entre deux radicaux NH₂ de deux cations est de $3,809\text{Å}$. Cette distance est très courte par comparaison avec la distance équivalente dans un matériau non centrosymétrique tel que le 2A5NPDP⁽⁶⁾ : $5,675\text{Å}$. Il est évident que les cations se sont beaucoup rapprochés dans la structure du phosphite. D'autre part, ce dimère toujours centrosymétrique dans les différents phosphites connus ne peut donner naissance à une structure non centrosymétrique.

III. 3 - Le dihydrogéoarséniate de 2-amino-5-nitropyridinium

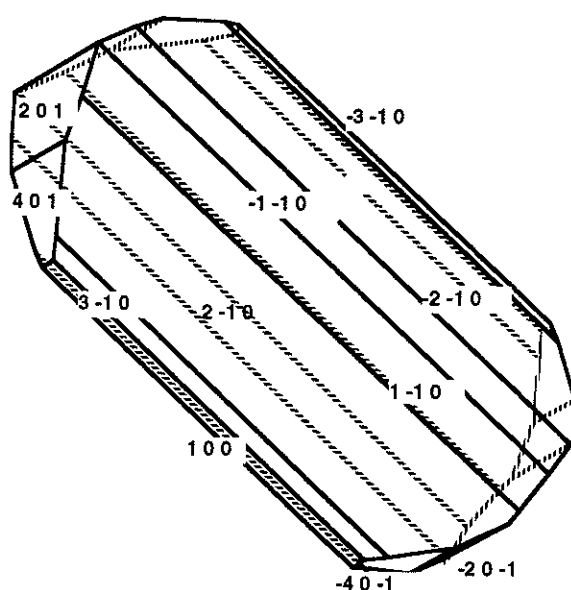
Le phosphate de 2-amino-5-nitropyridinium a fait l'objet d'un brevet⁽¹³⁾ avec France-Télécom et l'arséniate y était inclus sans avoir été préparé. Ce matériau qu'on supposait pouvoir exister sous une forme isotype du dihydrogénophosphate n'avait pas été synthétisé. Il s'agissait donc de confirmer son existence en le faisant cristalliser et de comparer ses caractéristiques à celle du phosphate par une étude structurale.

Synthèse chimique :

0,01 mole de 2A5NP pure est dissoute dans une solution à une mole par litre d'acide arsénique (H_3AsO_4) chauffé à 60°C . Après refroidissement et évaporation lente de la solution, des cristaux jaune clair parallélépipédiques de dimensions $10 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$ apparaissent suivant la réaction :



La morphologie de ces cristaux est représentée ci-dessous. L'angle entre les différentes faces mesuré avec un goniomètre optique 2 cercles Nedinsco est comparé à l'angle entre plans réticulaires calculé à l'aide des caractéristiques cristallographiques du composé de manière à indexer les faces.



Résultats expérimentaux :

Un monocristal d'une taille de $0,24 \times 0,42 \times 0,80 \text{ mm}^3$ est analysé à l'aide d'un diffractomètre Nonius CAD4. Le groupe d'espace trouvé grâce aux conditions d'extinction et confirmé par la résolution de la structure est $\text{Pna}2_1$. La maille résultante est :

$$a = 25,777(5) \text{ \AA}$$

$$b = 6,333(2) \text{ \AA}$$

$$c = 5,814(4) \text{ \AA}$$

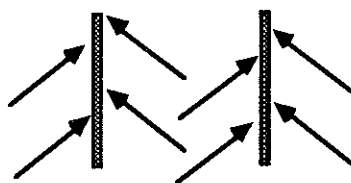
$$V = 949,2(8) \text{ \AA}^3$$

Ces résultats confirment l'isotypie avec le dihydrogénophosphate de 2-amino-5-nitropyridinium. Le résidu du dernier affinement est $R = 0,041$ ($R_w = 0,040$) pour 1707 intensités indépendantes.

Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène (distance maximale $\text{H} \cdots \text{O} = 2,54 \text{ \AA}$) :

Liaisons hydrogène	$d_{\text{D}-\text{H}}$ (Å)	$d_{\text{H}-\text{A}}$ (Å)	$d_{\text{D}-\text{A}}$ (Å)	$\widehat{\text{D}-\text{H}-\text{A}}$ (°)
$\text{O2}-\text{H}(\text{O2}) \cdots \text{O1}$	0,85(6)	1,92(6)	2,768(5)	175(6)
$\text{O3}-\text{H}(\text{O3}) \cdots \text{O1}$	0,85(1)	1,7(1)	2,549(5)	174(7)
$\text{N1}-\text{H}(\text{2N1}) \cdots \text{O1}$	0,86(5)	2,01(5)	2,867(5)	178(4)
$\text{N3}-\text{H}(\text{N3}) \cdots \text{O4}$	0,78(6)	1,91(7)	2,655(5)	158(7)
$\text{N1}-\text{H}(\text{1N1}) \cdots \text{O4}$	0,94(5)	1,92(5)	2,835(5)	165(7)

Comme dans le cas du phosphate de 2-amino-5-nitropyridine, l'arséniate possède un arrangement en arêtes de poisson non centrosymétrique de type IIIa (figure 23) :



Nous n'avons pas observé de liaison hydrogène entre cations de deux arêtes de poisson différentes contrairement au cas de la structure du phosphate. L'anion phosphate, légèrement moins encombrant, permet le rapprochement des arêtes de poisson et l'existence d'une liaison hydrogène faible entre cations : dans le dihydrogénophosphate, $\text{H}(\text{C3}) \cdots \text{O}(\text{2N2}) = 2,499 \text{ \AA}$, $\text{C3}-\text{H}(\text{C3}) \cdots \text{O}(\text{2N2}) = 128,4^\circ$, la liaison hydrogène existe ; dans le dihydrogénoarséniate $\text{H7} \cdots \text{O6} = 2,76 \text{ \AA}$, $\text{C3}-\text{H7} \cdots \text{O6} = 116,4^\circ$, la liaison hydrogène n'existe pas compte tenu de la distance hydrogène-accepteur limite de $2,54 \text{ \AA}$ que nous nous sommes fixé (cf. annexe). Ce phénomène peut

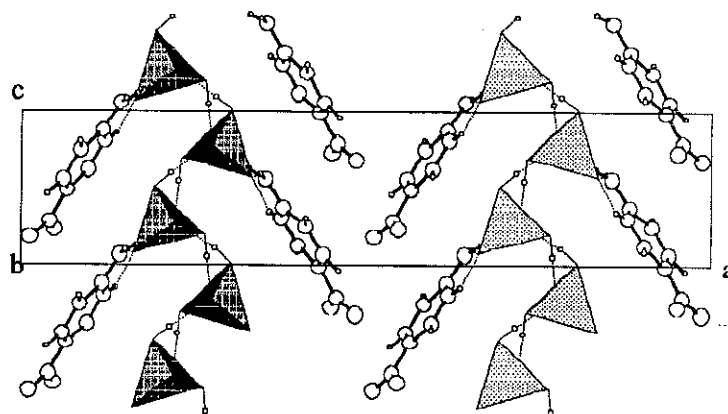


Figure 23 : arrangement polaire de l'arséniate de 2-amino-5-nitropyridinium

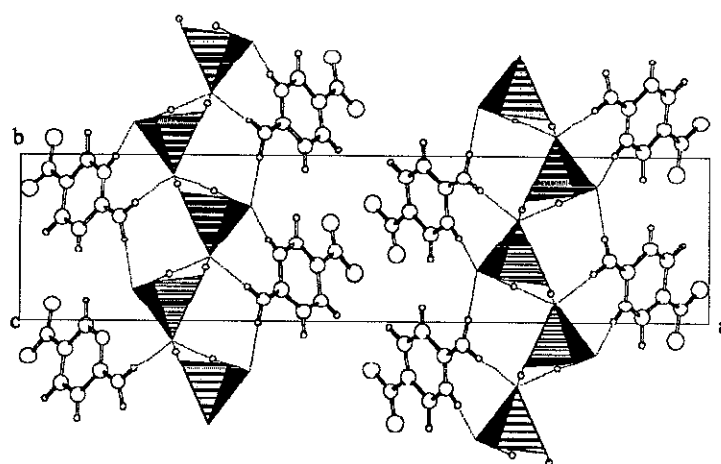


Figure 24 : projection centrosymétrique selon *c* de l'arséniate de 2-amino-5-nitropyridinium

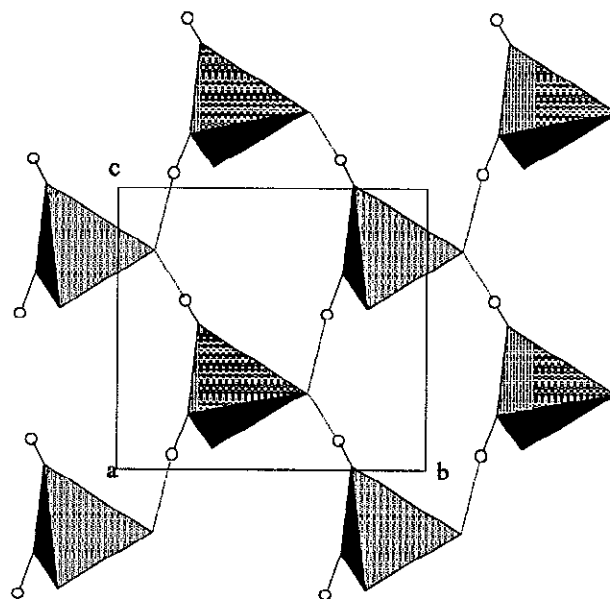


Figure 25 : plan anionique de $(\text{H}_2\text{AsO}_4^-)_n$ créant l'effet d'écran

être mis en relation avec l'angle d'inclinaison du cation sur l'axe diélectrique : dans la structure du dihydrogénomono-phosphate, $(C1C4, c) = 36,7^\circ$; dans la structure du dihydrogénomonoarséniate, $(C1C4, c) = 35,6^\circ$.

La géométrie de l'environnement de l'atomes d'oxygène O1 du tétraèdre $H_2AsO_4^-$ est la suivante :

O1	H(O2)	H(O3)	H(2N1)
As	116(2)	109(2)	112(3)
H(O2)		111(5)	98(6)
H(O3)			111(5)

Somme des angles : 657°

La somme idéale des angles de liaisons dans une hybridation sp^3 est de $656,8^\circ$. En tenant compte de l'erreur sur les positions atomiques des atomes d'hydrogène due à la résolution structurale à l'aide des rayons X, on peut penser que O1 est hybridé sp^3 . Les agrégats d'anions $(H_2AsO_4^-)_n$, $(H_2PO_4^-)_n$ insérés dans des structures non

centrosymétriques sont connus pour générer des signaux de second harmonique dans le visible et l'ultraviolet (exemple du KDP⁽¹⁴⁾). Dans ce cas, nous voyons que l'état d'hybridation de l'oxygène O1 bloque un transfert de charge éventuel dans le réseau plan d'anions $(H_2AsO_4^-)_n$ (figure 25). Par contre la situation de l'oxygène O4 du tétraèdre $H_2AsO_4^-$ est très différente :

O4	H(1N1)	H(N3)
As	106(3)	123(2)
H(1N1)		129(6)

Somme des angles : 358°

La somme des angles de l'environnement de O4 est très proche de 360° . Nous pensons avoir un état d'hybridation sp^2 . Ce type d'hybridation autorise un transfert de charge entre un tétraèdre $H_2AsO_4^-$ et les cations organiques. Il y aurait donc possibilité de transfert de charge entre cations $2A5NP^+$ le long de l'axe b, par l'intermédiaire de O4. Cependant, les signaux de génération de second harmonique du dihydrogénophosphate et du dihydrogénoarséniate mesurés sur poudre sont du même ordre de grandeur (signal du 3-méthyl-4-nitropyridine-N-oxyde : POM⁽¹⁵⁾). L'hypothèse d'un transfert de charge intermoléculaire est donc à vérifier par des études spectroscopiques plus poussées.

Conclusion :

Le dihydrogénoarséniate de 2-amino-5-nitropyridinium est un matériau qui pourrait être développé industriellement : son signal de second harmonique sur poudre se situe entre celui du KTP et celui du POM⁽¹⁵⁾ ; sa cristallogénèse est aisée puisque sans précautions particulières nous avons obtenu des bâtonnets d'un centimètre de long et 5mm d'épaisseur. On entrevoit la possibilité d'une solution solide entre dihydrogénophosphate et dihydrogénoarséniate et la croissance épitaxiale du dihydrogénoarséniate sur un cristal de dihydrogénophosphate (application aux guides d'onde optique possible à partir de l'évolution de l'indice de réfraction du phosphate vers l'arséniate).

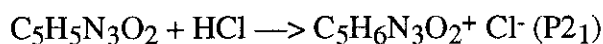
IV - Les halogénures de 2-amino-5-nitropyridinium

Ces cristaux ont été obtenus à la suite de la découverte du chlorure de 2-amino-5-nitropyridinium dans les réactions de synthèse ayant pour but de préparer un tétrachloroindate de 2-amino-5-nitropyridinium. A partir de l'évolution des mélanges ternaires de 2-amino-5-nitropyridine, trichlorure d'indium et solution aqueuse d'acide chlorhydrique, nous avons réussi à isoler trois phases cristallines, deux étant des sels d'hexachloroindate et une le chlorure de 2-amino-5-nitropyridinium (2A5NPCl) (voir les réactions page 26). Les bromure et iodure ont ensuite été synthétisés. Le bromure (2A5NPBr) se présente sous deux formes cristallines : l'une est non centrosymétrique isotype du chlorure de 2-amino-5-nitropyridinium, l'autre est centrosymétrique isotype de l'iodure de 2-amino-5-nitropyridinium. Le fluorure n'a pas encore été isolé.

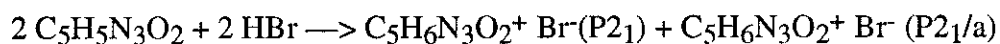
IV. 1 - Chlorure et bromure de 2-amino-5-nitropyridinium non centrosymétriques

Synthèse chimique et résultats expérimentaux :

0,005 mole de 2-amino-5-nitropyridinium est solubilisée dans une solution d'acétone (3cc d'acétone pour 20cc d'eau). 0,005 mole d'acide chlorhydrique est ensuite ajoutée. Après une lente évaporation à température ambiante, des cristaux d'une taille de $7 \times 8 \times 3 \text{ mm}^3$ apparaissent. La réaction de synthèse est donc :



Le mélange avec l'acide bromhydrique s'effectue dans les mêmes conditions. L'évaporation lente de la solution provoque la cristallisation de deux variétés cristallines de symétries différentes : ils ont une dimension d'environ $0,8 \times 0,8 \times 0,5 \text{ mm}^3$, l'un est orange pâle, l'autre est jaune.



Les diffractogrammes de poudre de ces trois variétés montrent qu'une phase de bromure est isotype du chlorure de 2-amino-5-nitropyridinium. Les déterminations de

structure le confirment. Nous étudions dans ce chapitre les deux phases isotypes tandis que la seconde phase de bromure sera décrite dans le chapitre suivant.

Le signal de génération de second harmonique par des poudres de 2A5NPCl et 2A5NPBr normalisées illuminées par un laser Nd³⁺ : YAG (1,06μm) est comparable respectivement à celui du 2-méthyl-(2,4-dinitrophényl)aminopropanoate (MAP)⁽⁹⁾ et du 3-méthyle-4-nitropyridine-N-oxyde (POM)⁽¹⁴⁾. Le résultat est remarquable si on considère de plus la facilité de croissance cristalline de ces matériaux et leur morphologie très isotrope. Tout cela sera expliqué par la connaissance des structures cristallines.

L'affinement de la structure nous confirme le groupe d'espace des différents cristaux. Un cristal de 0,2 x 0,2 x 0,2mm³ de chlorure et un cristal de 0,3 x 0,5 x 0,5mm³ de bromure ont été orientés sur un diffractomètre 4 cercles CAD4 Nonius. Les paramètres de maille affinés à partir de 25 réflexions collectées pour définir la matrice d'orientation sont résumés dans ce tableau :

Formule	groupe	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å ³)
C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ - Cl ⁻	P 2 ₁	9,956(5)	7,737(2)	4,813(1)	95,86(6)	368,8(2)
C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ - Br ⁻	P 2 ₁	10,076(3)	7,805(3)	4,949(1)	95,74(2)	387,2(2)

La maille du bromure est légèrement plus grande compte tenu du rayon ionique du brome (1,96Å), plus important que celui du chlore (1,81Å). Dans la publication ci-après sont données les conditions de collecte des intensités diffractées et de détermination de structure. Les différents facteurs de confiance obtenus après le dernier cycle d'affinement sont : pour le chlorure R = 0,037 (R_w = 0,037) pour 992 réflexions indépendantes, pour le bromure R = 0,032 (R_w = 0,038) pour 1225 réflexions indépendantes.

Le point essentiel révélé par les déterminations de structures est le réseau de liaisons hydrogène qui permet de comprendre l'empilement et la cohésion des chromophores non linéaires (distance maximale H---Cl = 2,81Å, H---Br = 2,96Å).

Chlorure de 2-amino-5-nitropyridinium (P2₁) :

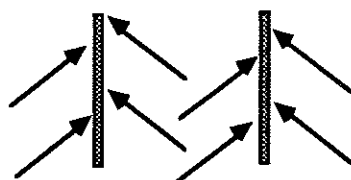
liaison hydrogène	D—H	H ---- A	D----A	D—H --- A (°)
N1—H4 --- Cl	0,84(3)	2,23(3)	3,050(3)	163(3)
N2—H6 --- Cl	0,87(5)	2,58(5)	3,346(3)	148(5)
N2—H7 --- Cl	0,75(4)	2,73(4)	3,401(3)	151(3)
C5—H5 --- Cl	0,93(4)	2,64(4)	3,528(3)	160(3)
C1—H1 --- O2	0,95(3)	2,39(4)	3,159(4)	138(3)

Bromure de 2-amino-5-nitropyridinium (P2₁) :

liaison hydrogène	D—H	H ---- A	D----A	D—H --- A (°)
C5—H5----Br	0,71(7)	2,97(7)	3,599(5)	148(7)
N1—H4----Br	0,81(7)	2,46(7)	3,246(4)	164(7)
N2—H6----Br	0,91(7)	2,67(7)	3,436(6)	141(7)
N2—H6----Br	0,91(7)	2,90(8)	3,417(6)	118(6)
N2—H7----Br	0,83(8)	2,78(7)	3,527(6)	151(6)
C1—H1----O2	1,00(8)	2,50(8)	3,153(8)	122(6)

Commentaire :

Ces deux structures (figures 26 et 27) isotypes, en arêtes de poisson, présentent un empilement de chromophores du type IIIa :



Les chlorure et le bromure possèdent les mêmes liaisons hydrogène avec toutefois quelques différences.

- Dans le cas du bromure de 2-amino-5-nitropyridinium, les distances H----A sont légèrement plus longues, certains angles sont un peu plus fermés. Les groupements NH⁺, NH₂ donnent lieu aux distances H—A les plus courtes puisqu'ils sont fortement donneurs. La liaison C—H----Cl ou Br est toujours plus longue, un carbone du cycle pyridine étant faiblement donneur. Les liaisons C—H----O entre deux arêtes de poisson sont longues et peu énergétiques jouant un rôle dans la cohésion inter motifs.

- La liaison hydrogène (N2—H6----Br) n'a pas son équivalent dans le chlorure de 2-amino-5-nitropyridinium. Compte tenu du critère établi en annexe pour l'existence d'une liaison hydrogène ($d_{\text{H} \cdots \text{A}} \leq r^{\text{at}}_{\text{H}} + r^{\text{ion}}_{\text{Br}} = 2,96 \text{ \AA}$), l'équivalente dans la structure du chlorure serait trop longue ($d_{\text{H} \cdots \text{A}} \geq r^{\text{at}}_{\text{H}} + r^{\text{ion}}_{\text{Cl}} = 2,81 \text{ \AA}$). Cette liaison de toute façon très longue donc peu énergétique ne contribue que pour une faible part à la cohésion du cristal, d'autant plus qu'elle "double" la liaison N2—H7----Br.

- Le réseau de liaisons hydrogène tridimensionnel assez homogène reliant les cations et anions dans les deux cas, explique le caractère isotrope de la croissance cristalline. D'autre part, les cations sont tous inclinés d'un angle (NO₂—NH₂, b) = 31° pour le 2A5NPCl et de 32° pour le 2A5NPBr sur l'axe **b**. Cet empilement anisotrope des entités non linéaires peut induire la biréfringence et l'accord

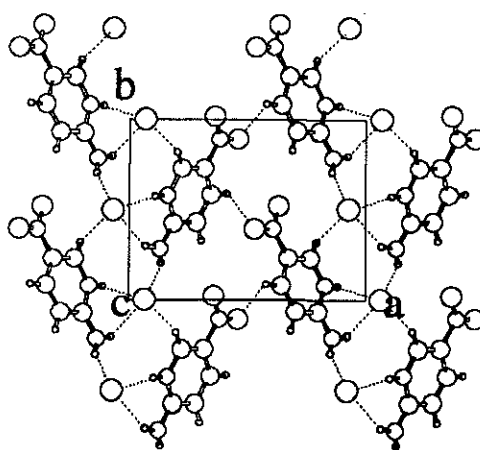


Figure 26 : structure du $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+ \text{Cl}^-$

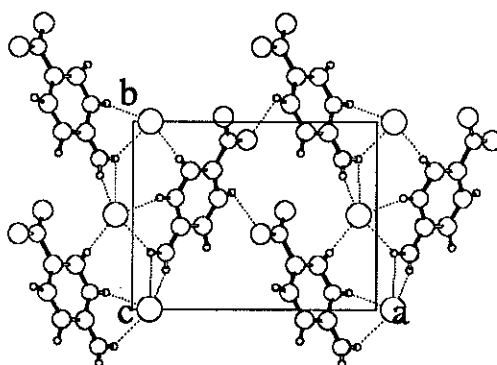


Figure 27 : structure du $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+ \text{Br}^-$

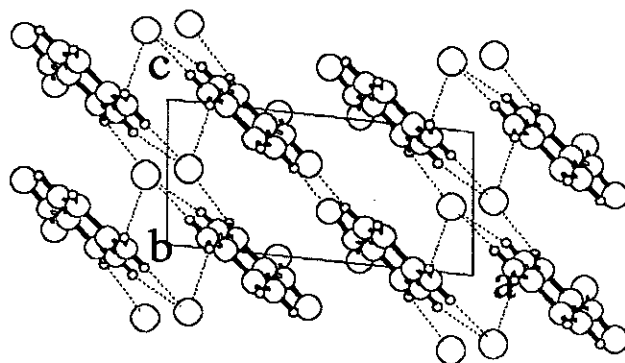


Figure 28 : projection suivant **b** du $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+ \text{Cl}^-$

de phase dans le cristal comme le révèle le signal intense de génération de second harmonique. Les cations 2A5NP⁺ se disposent donc en arêtes de poisson autour de colonnes de chlore (ou de brome) alignées suivant l'axe **b**. Les plus courtes distances entre deux atomes de chlore (ou de brome) à l'intérieur d'une colonne sont respectivement de 4,1070(3) pour le chlorure et de 4,1655(2) pour le bromure. Ces distances doivent être comparées à la somme des rayons ioniques : $2r_{\text{Cl}} = 3,62\text{\AA}$ et $2r_{\text{Br}} = 3,92\text{\AA}$ et à la distance trouvée dans des structures très compactes telles que LiCl ($d_{\text{Cl}-\text{Cl}} = 3,634\text{\AA}$) et LiBr ($d_{\text{Br}-\text{Br}} = 3,890\text{\AA}$)⁽¹⁶⁾. D'autre part, entre deux colonnes, les distances les plus courtes interanions suivant **c** sont de 4,81 $\text{\AA}$ pour le chlorure et de 4,94 $\text{\AA}$ pour le bromure. Ces distances interdisent la pénétration des cations 2A5NP⁺ entre deux colonnes d'anions : un cycle est plus épais que les 4,81-3,62 = 1,19 $\text{\AA}$ restant entre deux colonnes de chlore (4,95-3,92 = 1,03 $\text{\AA}$ pour le bromure). L'effet d'écran est donc bien efficace dans ces deux structures (figure 28).

La structure en arête de poisson n'est pourtant pas optimisée du point de vue de sa génération de second harmonique : Zyss et Chemla⁽¹⁷⁾ ont donné un angle idéal dans la classe de symétrie 2 de 54,74°. L'angle entre N2—N3 et l'axe diélectrique **b** est ici de 31,3° pour le chlorure de 2-amino-5-nitropyridinium et de 31,9° pour le bromure de 2-amino-5-nitropyridinium. Le signal de second harmonique est pourtant très important. Le nombre de cations 2-amino-5-nitropyridinium (oscillateurs) est très dense dans les mailles cristallines de ces sels comparé au nombre d'oscillateurs (2-amino-5-nitropyridine ou 2-amino-5-nitropyridinium) par maille observé dans d'autres structures ioniques ou moléculaires contenant la même entité non linéaire. On peut quantifier cette observation en faisant le rapport du volume total occupé par les entités non linéaires, sur le volume de la maille pour différents matériaux. Le calcul de ce taux d'occupation montre une densification exceptionnelle des cations par rapport aux meilleurs cristaux moléculaires connus, tout en conservant des distances entre cations suffisantes pour éviter les interactions dipolaires.

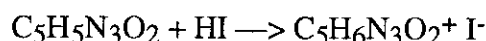
Taux d'occupation = $Z \times (\text{Volume d'un oscillateur}) / (\text{Volume de la maille})$ avec un volume moyen de 2A5NP⁺ évalué à 146,6 $\text{\AA}^3$ à partir de nombreuses structures cristallines où il est impliqué.

Cristal	COANP	AANP	NPPA	MBANP	NPP	2A5NPDP	2A5NPBr	2A5NPCI
$\tau(\%)$	43.9	42.2	42.4	47.6	53.9	64.7	75.7	79.5

Cette densité des entités non linéaires explique que le signal de second harmonique de ces produits soit important, bien que l'arrangement des cations ne soit pas optimisé au sens de Zyss et Chemla⁽¹⁷⁾.

IV. 2 - Bromure et iodure de 2-amino-5-nitropyridinium centrosymétriques

La synthèse de la forme centrosymétrique du bromure a déjà été décrite dans le paragraphe précédent. L'iodure de 2-amino-5-nitropyridinium (2A5NPI) a été synthétisé de la même manière : 0,005mole de 2A5NP, 3cc d'acétone, 20cc d'eau, 0,005 mole d'acide iodhydrique sont mélangés comme précédemment. Après une lente évaporation à température ambiante, des cristaux de dimensions 4 x 1,6 x 0,8mm³ apparaissent.



Ces cristaux sont des parallélépipèdes épais. Un cristal de bromure d'une dimension de 0,3 x 0,8 x 0,8mm³ et un cristal d'iodure d'une dimension de 0,3 x 0,5 x 0,3mm³ ont été orientés sur un diffractomètre 4 cercles CAD4 Nonius. Les mailles affinées sont décrites ci-après :

Formule	groupe	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å ³)
C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ Br ⁻	P 2 ₁ /a	12,686(2)	7,8193(9)	7,8465(9)	91,14(1)	778,2(3)
C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ I ⁻	P 2 ₁ /a	13,143(9)	8,114(3)	7,745(3)	91,03(5)	825,8(1)

Les conditions de collecte des intensités diffractées de bromure de 2-amino-5-nitropyridinium sont décrites dans la publication ci-après. Pour l'iodure de 2-amino-5-nitropyridinium, elles sont décrites en annexe.

Le résidu de la structure du 2A5NPBr (P2₁/a) est R = 0,035 (R_w = 0,038) pour 1181 réflexions indépendantes ; pour le 2A5NPI, R = 0,027 (R_w = 0,030) pour 1797 réflexions.

La géométrie des liaisons hydrogène des deux structures de 2A5NPBr et 2A5NPI est la suivante (distance maximale H----Br = 2,96Å, H----I = 3,2Å) :

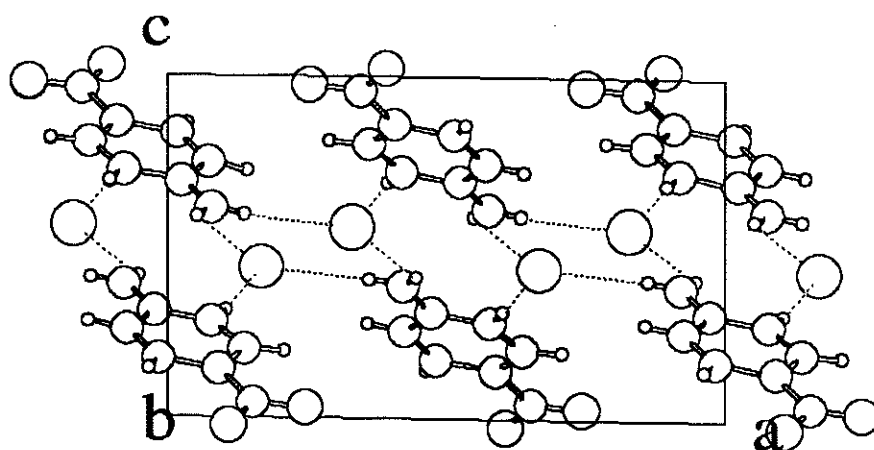


Figure 29 : structure du $C_5H_6N_3O_2^+ Br^-$

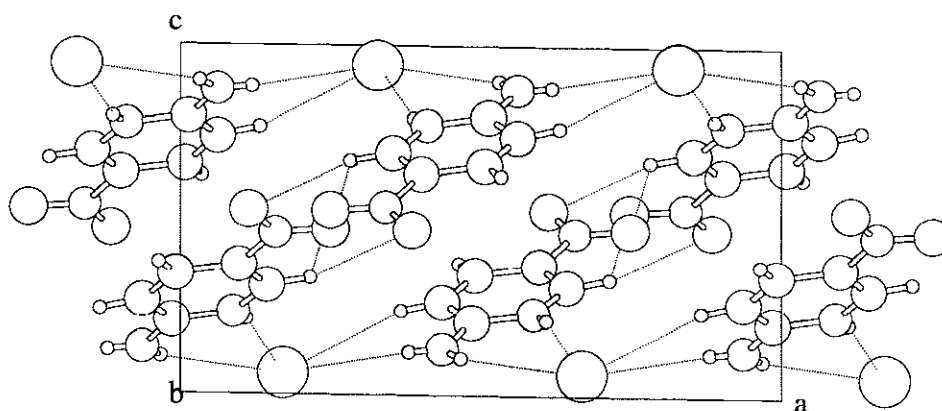


Figure 30 : structure du $C_5H_6N_3O_2^+ I^-$

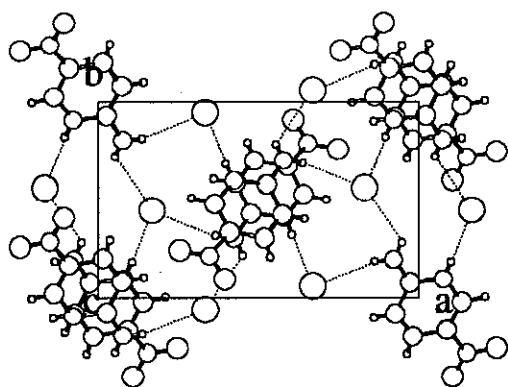


Figure 31 : Projection suivant c du $C_5H_6N_3O_2^+ Br^-$

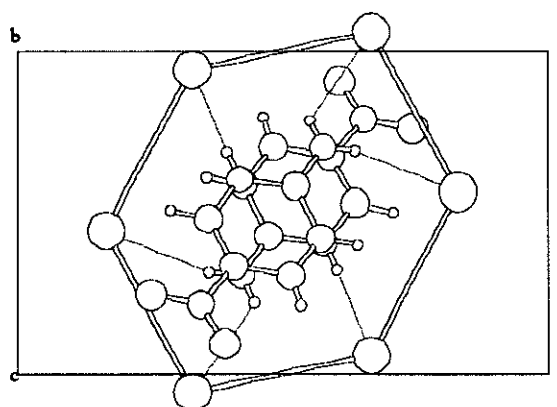


Figure 32 : maille pseudo-hexagonale du $C_5H_6N_3O_2^+ Br^-$

Bromure de 2-amino-5-nitropyridinium (P2₁/a) :

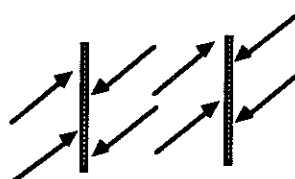
liaison hydrogène	D—H	H ---- A	D----A	$\overline{\text{D—H --- A}}$ (°)
N1—H1----Br	0,75(5)	2,45(5)	3,194(4)	173(4)
N2—H5----Br	0,745(5)	2,73(8)	3,446(5)	161(5)
N2—H6----Br	0,83(6)	2,85(5)	3,352(4)	121(4)

Iodure de 2-amino-5-nitropyridinium (P2₁/a):

liaison hydrogène	D—H	H ---- A	D----A	$\overline{\text{D—H --- A}}$ (°)
N1—H1----I	0,71(5)	2,77(5)	3,464(3)	166(5)
N2—H5----I	0,83(5)	3,03(8)	3,644(4)	147(4)
N2—H6----I	0,75(5)	2,96(5)	3,757(4)	164(5)
C6—H4---- I	0,94(4)	3,18(4)	6,996(4)	147(4)
C3—H2----O2	0,98(5)	2,49(5)	3,054(6)	117(4)
C3—H2----O1	0,98(5)	2,60(5)	3,553(5)	164(5)

Commentaire :

Les structures cristallines des bromure et iodure sont isotypes. Elles sont construites de motifs en demi-arêtes de poisson de type Ia, qui mettent chaque cation en opposition avec celui situé de l'autre coté de la matrice minérale (figure 29 et 30):



L'anion iodure, plus volumineux que le bromure, induit des liaisons hydrogène supplémentaires par rapport au bromure. Ces liaisons très longues relient principalement les demi-arêtes de poisson entre elles et ajoutent donc à la cohésion du cristal. Les cations s'organisent autour d'un réseau d'halogénures beaucoup moins compact que précédemment. Les ions bromure (iodure) forment un réseau pseudo-hexagonal avec des distances Br—Br de 4,479 et 4,510 Å (pour le 2A5NPI, I—I = 4,648 et 4,663 Å). Ces distances comparées à celle de la structure non centrosymétrique du brome (Br—Br = 4,1655 Å) permettent de comprendre la centrosymétrie de ces structures : ces hexagones irréguliers (Figure 32) peuvent être inclus dans un ovale de dimension 7,014 x 9,773 Å pour le 2A5NPBr et 10,708 x 12,246 Å pour le 2A5NPI. La déformation de ces hexagones suit parfaitement la forme des cations, les laissant se rapprocher à des distances $d_{\text{NH}_2\text{—NH}_2}$ = 4,029 Å pour le 2A5NPBr et 3,955 Å pour le 2A5NPI.

V - La non-centrosymétrie dans les sels de 2-amino-5-nitropyridinium

Nous avons synthétisé de nombreux sels de 2-amino-5-nitropyridinium dans le but de connaître le ou les critères qui régissent la non-centrosymétrie des structures. Trois types de matrices minérales au comportement différent ont été choisis : des groupements anioniques ne pouvant pas créer de liaisons hydrogène entre eux, des polyanions contenant de nombreux sites accepteurs de protons et des halogénures. Les mailles cristallines et groupes d'espace des sels obtenus sont les suivants :

Cristal	groupe	a (Å)	b (Å)	c (Å)	angle β (°)	V(Å ³)
(C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺) ₂ Cr ₂ O ₇ ⁻²	P2 ₁ nb	22.454(6)	15.129(2)	5.189(2)		1762.9(8)
(C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺) ₃ InCl ₆ ⁻³	P2 ₁ /a	10.942(2)	32.99(1)	7.552(4)	98.26(3)	2698(3)
(C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺) ₉ (InCl ₆ ⁻³) ₃	P1	11.58(1)	21.66(2)	8.750(2)	$\alpha=90.7(3)$ $\beta=108.96(5)$ $\gamma=75.1(1)$	1999(4)
C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ BF ₄ ⁻	P2 ₁ /n	7.125(3)	25.393(6)	5.126(2)	103.59(3)	901.5(9)
C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ HPO ₃ H ⁻	C2/c	16.861(7)	11.539(3)	11.146(5)	125.08(3)	1775(3)
C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ HSO ₄ ⁻	Pcab	29.617(9)	13.185(3)	9.013(2)		3519(3)
C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ H ₂ AsO ₄ ⁻	Pna2 ₁	25.777(5)	6.333(2)	5.814(4)		949.2(8)
C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ Cl ⁻	P2 ₁	9.956(4)	7.737(3)	4.813(1)	95.86(4)	368.8(4)
C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ Br ⁻	P2 ₁	10.074(9)	7.805(1)	4.9491(7)	95.72(4)	387.2(3)
C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ Br ⁻	P2 ₁ /a	12.686(2)	7.8193(9)	7.8465(9)	91.15(1)	778.2(3)
C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ I ⁻	P2 ₁ /a	13.141(3)	8.145(9)	7.756(3)	91.05(4)	825(1)

Ces cristaux sont tous décrits dans des classes de symétrie 2, 2/m, mm2 ou mmm. Seul le ter (hexachloroindate) de nona (2-amino-5-nitropyridinium) triclinique P1 fait exception. L'évaluation de l'intensité des signaux de génération de second harmonique sur poudre, en relation avec le groupe d'espace et les différents types d'arrangement des cations sont spécifiés dans le tableau suivant :

Anion	Signal	Groupe d'espace	Isotypie	Type de la structure	Rapport V/charge ($\text{\AA}^3$)/e ⁻	références
Cr ₂ O ₇ ²⁻	KDP	P2 ₁ nb		IIa	75	(18)
InCl ₆ ³⁻	-	P2 ₁ /a		IIa (deux sites) IIb (un site)	80	(19)
InCl ₆ ³⁻	+	P1		pseudo-centres de symétrie	80	Résultats non publiés.
BF ₄ ⁻	-	P2 ₁ /n		IIa	80	Résultats non publiés.
(HSO ₄) _n	-	Pcab		Ib	80	(20)
H ₂ PO ₃ ⁻	-	C 2/c		arrangement antiparallèle	70	(21)
(H ₂ AsO ₄) _n	POM	Pna2 ₁	isotype du (H ₂ PO ₄) _n	IIIa	95	(20)
Cl ⁻	MAP	P2 ₁		IIIa	40	(22)
Br ⁻	POM	P2 ₁	isotype du Cl ⁻	IIIa	50	
Br ⁻	-	P2 ₁ /a		Ia	50	
I ⁻	-	P2 ₁ /a	isotype du Br ⁻	Ia	60	Résultats non publiés.

Ce tableau nous montre que le critère volume/charge $\geq 80\text{\AA}^3/\text{e}^-$ ébauché avant cette étude n'est pas suffisant pour expliquer la tendance à la non-centrosymétrie : d'une part, les halogénures de 2-amino-5-nitropyridinium ne remplissent pas les conditions de ce critère ; d'autre part, l'anion H₂PO₄⁻ dans le dihydrogénomonophosphate de 2-amino-5-nitropyridinium (2A5NPDP) possède un volume de $80\text{\AA}^3$ équivalent à celui des anions des cristaux centrosymétriques préparés dans notre travail.

Tous les anions inclus dans des cristaux centrosymétriques (ou pseudo-centrosymétriques) satisfaisant le critère volume/charge $\leq 80\text{\AA}^3$, sont des matrices minérales ne contenant aucun ou un seul site donneur d'hydrogène. L'existence d'un réseau anionique bidimensionnel (au moins) semble constituer une caractéristique primordiale des sels de 2-amino-5-nitropyridinium non centrosymétriques. Les anions isolés tels que Cr₂O₇²⁻, InCl₆³⁻ ou BF₄⁻ n'induisent pas un écran suffisant aux interactions dipolaires des cations 2A5NP⁺. Les anions possédant un seul site donneur d'hydrogène forment un agrégat unidimensionnel [(HSO₄)_n] et ne forment pas non plus l'effet d'écran espéré. Les anions contenant deux sites donneurs d'hydrogène forment un réseau plan. Il semble donc qu'un réseau bidimensionnel d'anions sphériques connectés par deux ponts hydrogène soit nécessaire pour induire la non-centrosymétrie. La création de liaisons hydrogène entre anions permet la densification du réseau anionique induisant alors un effet d'écran et éloigne les cations 2A5NP⁺ dont la distance NH₂—NH₂ augmente.

Dans les chlorure et bromure de 2-amino-5-nitropyridinium non centrosymétriques, nous remarquons que le réseau anionique d'halogénures se densifie comme dans les agrégats $(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$, $(\text{H}_2\text{AsO}_4)_n$, les colonnes d'anions ($d_{\text{Cl}-\text{Cl}} = 4,81\text{\AA}$, $d_{\text{Br}-\text{Br}} = 4,95\text{\AA}$) se rapprochent à des distances voisines de celles des atomes de phosphore ($d_{\text{P}-\text{P}} = 4,62\text{\AA}$) ou d'arsenic ($d_{\text{As}-\text{As}} = 4,73\text{\AA}$) dans les phosphate et arséniate de 2-amino-5-nitropyridinium. Les anions chlorure et bromure jouent donc le même rôle que les anions phosphate et arséniate dans leurs structures respectives. Les atomes de chlore et de brome forment pratiquement des agrégats, comme le montrent les distances entre chlore (brome) comparables à celles relevées dans les structures compactes de LiCl ou LiBr.

Un résultat général est commun à toutes les structures : quand l'effet d'écran est suffisamment important, les cations séparés par la matrice minérale sont éloignés les uns des autres. Cette remarque est illustrée par le tableau suivant qui compare les distances NH_2-NH_2 les plus courtes, d'abord de part et d'autre du mur d'anions (1), d'autre part en tenant compte des translations du réseau (2) dans les cas où celles-ci sont inférieures aux précédentes, dans les différentes structures. Les distances les plus courtes entre les réseaux anioniques susceptibles de créer l'effet d'écran (3) augmentent avec l'efficacité de celui-ci.

anions	H_2PO_3^- (C2/c)	HSO_4^- (Pcab)	InCl_6^{3-} (P1)	I^- (P2 ₁ /a)	Br^- (P2 ₁ /a)	BF_4^- (P2 ₁ /n)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (P2 ₁ nb)	InCl_6^{3-} (P2 ₁ /a)
(1) :	3.809	3.454	3.775	3.955	4.029	3.527	3.896	3.465
(2) :				6,660	6,390	5,126	5,189	
(3) :	2,705	5,618	7,379	7,745	7,847	8,001	8,284	8,552

anions	H_2AsO_4^- (Pna2 ₁)	H_2PO_4^- (Pna2 ₁)	Cl^- (P2 ₁)	Br^- (P2 ₁)
(1) :	6,941	6,717	4,702	4,807
(2) :	5,814	5,675	4,810	4,948
(3) :	9,267	9,411	9,447	9,502

La distance entre deux cations de part et d'autre de la matrice minérale est donc supérieure à un seuil dans le cas des cristaux non centrosymétriques. Ce seuil est situé entre 4,1 et 4,7Å. Ce résultat est important puisque commun à tous les sels de 2-amino-5-nitropyridinium.

De même, la distance entre les deux réseaux anioniques susceptibles de créer un effet d'écran est supérieure à un seuil d'environ 9Å dans le cas des cristaux non centrosymétriques. Le classement des différents matériaux du tableau a été effectué suivant les distances entre deux réseaux anioniques croissantes.

L'éloignement entre les réseaux anioniques et l'éloignement des cations ne s'effectue pas dans les mêmes proportions : les cations non linéaires doivent donc occuper un volume plus ou moins grand dans la maille, c'est-à-dire former un réseau plus ou moins dense. Cette densité d'oscillateurs peut être un indicateur des propriétés non linéaires du matériau. Si τ est le rapport des volumes occupés par les cations 2A5NP⁺ ou par l'entité moléculaire 2A5NP (le volume d'un cation est estimé à 146,6Å³) au volume de la maille, nous obtenons un "taux de remplissage" de la maille en 2A5NP :

Cristal	COANP	AANP	NPPA	MBANP	2A5NPLT	NPP
V _{maille}	1334.5	1388.1	691.6	615.5	573.8	543.8
nombre de molécules par maille	4	4	2	2	2	2
$\tau = Z \frac{V_{2A5NP}}{V_{maille}}$	43.9	42.2	42.4	47.6	51.1	53.9
Référence	(7)	(23)(24)	(25)	(26)	(27)	(8)

Cristal	2A5NPDP	2A5NPAs	2A5NPCl	2A5NPBr
V _{maille}	906.4	949.1	368.8	387.2
nombre de molécules par maille	4	4	2	2
$\tau = Z \frac{V_{2A5NP}}{V_{maille}}$	64.7	61.8	79.5	75.7
Référence	(6)	(20)	(22)	(22)

COANP : 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine.
 AANP : 2-adamantylamino-5-nitropyridine.
 NPPA : (5-nitro-2-pyridyl)-S-phénylalaninol.

MBANP : 2-méthylbenzylamino-5-nitropyridine.

NPP : N-nitrophényl-L-prolinol.
 2A5NPLT : 2-amino-5-nitropyridinium-L-tartrate.
 2A5NPDP : 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogénomono phosphate.
 2A5NPAs : 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogénomonoarsénate.

Le taux de remplissage devient remarquable pour le chlorure et bromure, dans lesquels près de 80% du volume de la maille est occupé par les molécules responsables des propriétés non linéaires quadratiques. Cela explique le signal de génération de second harmonique important des matériaux tel que le 2A5NPCl et le 2A5NPBr, malgré la non-optimisation de l'orientation des oscillateurs. Ces quatre matériaux (2A5NPDP, 2A5NPDA, 2A5NPCl, 2A5NPBr) ont fait l'objet de deux brevets en collaboration avec France-Télécom à Bagneux⁽¹³⁾⁽²⁸⁾.

Bibliographie

- (1) B.F. Levine, C.G. Bethea, C.D. Thurmond, R.T. Lynch and J.L. Bernstein
J. Appl. Phys. (1979), **50**, 2523.
- (2) S. Trueblood, E. Goldish and J. Donohue
Acta Cryst. (1961), **14**, 1009.
- (3) M. Bagieu-Beucher, R. Masse and D. Tran Qui
Z. anorg. allg. Chem., 1991, **606**, 59.
- (4) M.C. Etter and K. Huang
Chem. Mater. (1992), **4**, 824.
- (5) T.W. Panunto, Z. Urbànczyk-Lipowska, R. Johnson and M.C. Etter
J. Am. Chem. Soc. (1987), **109**, 7786.
- (6) R. Masse and J. Zyss
Molecular Engineering, 1991, **1**, 141.
- (7) C. Bosshard, K. Sutter, P. Günter and G. Chapuis
J. Opt. Soc. Am. (1989), **6(4)**, 721.
- (8) I. Ledoux, D. Josse, P.V. Vidacovic and J. Zyss
J. Opt. Eng. (1986), **25**, 202.
- (9) J.L. Oudar and R. Hierle
J. Appl. Phys. (1977), **48**, 2699.
- (10) J. Trotter, F.W.B. Einstein and D.G. Tuck
Acta Cryst. B (1969), **25**, 603.
- (11) D.S. Brown, F.W.B. Einstein and D.G. Tuck
Inorganic Chemistry (1969), **8(1)**, 14.
- (12) J. Loub
Acta Cryst. B (1991), **47**, 468.
- (13) J. Zyss, R. Masse and R. Hierle
French Patent 9014743 extended to the U.S.A., Japon et E.E.C..

- (14) V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan and D.N. Nkogosyan
In "Springer Series in Optical Sciences". Ed A.L. Schawlow, K. Shimoda,
A.E. Siegman and T. Tamir. vol. 64 "Handbook of Non Linear Optical
Crystals". Page 183.
- (15) J. Zyss, D.S. Chemla and J.F. Nicoud
J. Chem. Phys (1981), **74**(9), 4800.
- (16) J.D.H. Donnay and H.M. Ondik.
Crystal data. Determinative tables (1973), **3**.
- (17) J. Zyss and D.S. Chemla
in "Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals", 1987,
vol. 1, ed. Bell Laboratories Inc.
Quadratic nonlinear optics and optimisation of the second-order nonlinear
response of molecular crystal, page 118.
- (18) J. Pécaut and R. Masse
Acta Cryst. B (1993), **49**, 277.
- (19) J. Pécaut and J.P. Levy
Z. Kristallogr. (1993), **208**, 235.
- (20) J. Pécaut, Y. Le Fur and R. Masse
Acta Cryst. B (1993), **49**, 535.
- (21) J. Pécaut and M. Bagieu-Beucher
Acta Cryst. C (1993), **49**, 834.
- (22) J. Pécaut, J.P. Levy and R. Masse
J. Mater. Chem. (1993), **3**(10), 999.
- (23) J.F. Nicoud
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt. (1988), **156**, 257.
- (24) S. Tomaru, S. Matsumoto, T. Kurihasa, H. Suzuki, N. Ooba and T. Kaino
Appl. Phys. Lett. (1991), **58**(23), 2583.
- (25) T. Uemiyu, N. Uenishi, Y. Shimizu, T. Yoneyama and K. Nakatsu
Mol. Cryst. Liq. Cryst. (1991), **182A**, 51.
- (26) T. Kondo, N. Ogasanara and R. Ito
Acta Cryst. C (1988), **44**, 102.

- (27) J. Zyss, R. Masse, M. Bagieu-Beucher and J.P. Levy
Adv. Mater. (1993), **5**(2), 120.
- (28) J. Pécaut, J.P. Levy, R. Masse, J. Zyss and R. Hierle
French Patent 9304116 extended to the U.S.A., Japon et E.E.C..

Publications

Acta Cryst. (1993). B49, 277–282

Structure of Bis(2-amino-5-nitropyridinium) Dichromate as a Step Towards the Design of Efficient Organic–Inorganic Non-Linear Optical Crystals

BY J. PECAUT AND R. MASSE

*Laboratoire de Cristallographie associé à l'Université Joseph Fourier, CNRS, BP 166,
38042 Grenoble CEDEX 09, France*

(Received 4 February 1992; accepted 10 August 1992)

Abstract

The orthorhombic crystal structure of $2\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+ \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [$a = 22.454(6)$, $b = 15.129(2)$, $c = 5.189(2)$ Å, $Z = 4$, orthorhombic, $P2_1nb$, $D_x = 1.866$ g cm $^{-3}$] has been solved using direct methods and refined to $wR = 0.029$ for 2514 reflections. This study provides a step towards a new route to obtain non-linear optical crystals which aims at combining the highly polarizable 2-amino-5-nitropyridinium cation with inorganic anionic host matrices. The

shielding effect of dichromate anions in the building of an acentric polar framework is discussed. The structure is compared with other structures containing 2-amino-5-nitropyridine moieties. The cations are completely or partly arranged in a 'herringbone' structure in all these frameworks.

Introduction

Research into very efficient and highly transparent non-linear optical crystals (range: 100 nm to IR

Table 1. *Progressive structural approach towards the design of 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenmonophosphate, a highly efficient organic-inorganic non-linear optical crystal*

	(NO ₃) ⁻	(CuCl ₄) ²⁻	(COO) ₂	(Cr ₂ O ₇) ²⁻	(SO ₄) ²⁻	(HSO ₄) _n	(H ₂ PO ₄) _n	(C ₆ H ₄ O ₆) _n
SHG powder test	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>		<i>P2₁/nh</i>		<i>Pcab</i>	<i>Pna2₁</i>	<i>P2₁</i>
Crystal symmetry	Yes	Yes	No	Yes	No	Yes	Yes	Yes
Structure solved	Antiparallel ordering	One site has polar ordering		Polar packing with pseudo-inversion centres		Antiparallel ordering	Polar packing	Polar packing
Situation of 2ASNP ⁺ cations								
Average volume of anionic unit (Å ³)	50	147		150	80	80	85	140
References	(a)	(a)		(b)		(c)	(d)	(e)

References: (a) Bagieu-Beucher, Masse & Tranqui (1991), (b) this work, (c) Pecaut, Le Fur & Masse (1992), (d) Masse & Zyss (1991), (e) Masse, Zyss, Bagieu-Beucher & Levy (1993).

wavelengths) is a challenge in which physicists concerned with non-linear optics are today engaged. The performance of optical signal-processing devices is linked to the discovery of such new materials (Zyss, 1990). A large variety of organic and inorganic non-linear optical crystals have been proposed during the past 20 years. Most noteworthy are the organic crystals: 3-methyl-4-nitropyridine 1-oxide (Zyss, Chemla & Nicoud, 1981), *N*-4-nitrophenyl-L-prolinol (Zyss, Nicoud & Coquillay, 1984), 3-methyl-4-methoxy-4'-nitrostilbene (Tam, Guerin, Calabrese & Stevenson, 1989); and the inorganic crystals: Ba₃(B₃O₆)₂ (Lu, Ho & Huang, 1982; Chen, Wu, Jiang & You, 1984), LiB₃O₅ (Chen, Wu, Jiang, Wu, Li & Lin, 1989), KTiOPO₄ (Zumsteg, Bierlein & Gier, 1976; Bierlein & Vanherzeele, 1989). The most efficient crystalline organic materials exhibit large quadratic susceptibilities associated with a target transparency limit of 500 nm in contrast to the inorganic materials where weaker quadratic susceptibilities are combined with a large transparency range ($\lambda_{\text{cut-off}} = 160$ nm for LiB₃O₅). Therefore, two crystal-engineering routes may be suggested with a view to obtaining an optimal transparency efficiency trade-off.

In inorganic materials built up by B₃O₆³⁻ trimetaborate anions (BBO) or (TiO₆)_n polymeric chains (KTP), the densification of associated oscillators could be achieved by changing the cationic matrices, the major difficulty being how to induce acentric packing.

In organic materials, the building of acentric packings is less problematic, and the specific ionization of charge-transfer molecules like nitroanilines and stilbenes shifts the crystal absorption boundary towards blue wavelengths because of the inherently less polarizable nature of such ions (Dewar, 1950). This strategy has been already proposed by Meredith (1983) in stilbene organic salts. The ionization involves the encapsulation of organic entities in organic or inorganic anionic host subnetworks. The selection of the anionic entity is crucial because it may or may not induce the final acentric packing. Applying this second approach, we have selected a

nitroaniline derivative, 2-amino-5-nitropyridine, the charge-transfer character of which is not cancelled out by the ionization of pyridine ring. The encapsulation of 2-amino-5-nitropyridinium cations in various inorganic anionic host subnetworks (Table 1) demonstrates that the role of the counter-anion is important in obtaining crystal acentricity and the optimal packing of cations that induces large macroscopic quadratic non-linearities (Zyss & Oudar, 1982).

The aim of this work is to combine 2-amino-5-nitropyridinium cations with large dichromate anions ($V = 150$ Å³) in the expectation of producing a cationic polar arrangement due to the possible shielding effect of the anionic subnetwork.

Experimental

Chemical preparation

0.002 mol of 2-amino-5-nitropyridine was dissolved in 20 cm³ of pure acetic acid at 333 K. 2 cm³ solution containing 0.002 mol CrO₃ was added. Slow evaporation, at room temperature, yielded prismatic crystals up to 0.20 × 0.30 × 0.55 mm in size. The pH had no influence on crystallization. Under these drastic conditions fibrous crystals or needles were easily obtained. Crystals were washed in methyl acetate. The chemical formula is based on the X-ray crystal structure determination.

Data-collection parameters

For data collection, a triangular based prismatic single crystal, 0.25 × 0.30 × 0.61 mm, was used. Orthorhombic unit-cell parameters were refined by least-squares methods using the angular data of 20 reflections ($10 < \theta < 12^\circ$) measured with a four-circle diffractometer: $a = 22.454(6)$, $b = 15.129(2)$, $c = 5.189(2)$ Å, $V = 1762.9(8)$ Å³, $Z = 4$, space group *P2₁/nh*, $D_x = 1.866$ g cm⁻³, $F(000) = 1000$. Data-collection details: Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer, graphite monochromator, $\lambda(\text{Ag K}\alpha) = 0.55941$ Å, $\mu = 6.589$ cm⁻¹, ω scan, scan width = 1.20° , scan speed between 0.027 and 0.119° s⁻¹; total

reflection measuring time 10.9–44 s; 5937 reflections measured between 2 and 30° θ , 2545 conserved, satisfying the condition $I_o > 3\sigma(I_o)$; $h_{\min} = 1$, $k_{\min} = 1$, $l_{\min} = 0$, $h_{\max} = 40$, $k_{\max} = 27$, $l_{\max} = 9$. Intensity reference reflections 16,2,0 and 11,1,2 showed no significant variation. Lorentz and polarization corrections were applied. No absorption correction. Secondary-extinction correction: $g = 10^{-6}$ (Stout & Jensen, 1968). The structure was solved by direct methods using *MULTAN* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). Hydrogen atoms were located by difference Fourier syntheses. Anisotropic full-matrix least-squares refinements were performed on F_o using the following weighting scheme: $w = 1/\sigma^2(F_o) = 4F_o^2/[\sigma^2(I_o) + (pF_o^2)^2]$; $p = 0.01$. Hydrogen atoms were refined isotropically. Final refinement with 2514 independent reflections: no reflections rejected. Final $R = 0.027$, $wR = 0.029$, $S = 1.74$. Maximum shift/e.s.d. = 0.14. Maximum and minimum peak heights in the final difference Fourier map were +0.73 and $-0.40 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Scattering factors for neutral atoms and f' , f'' were taken from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Vol. IV). The Enraf-Nonius *Structure Determination Package* (Enraf-Nonius, 1977) was used for all calculations with a MicroVAXII computer. The structure was drawn using the *ORTEP* program (Johnson, 1965). Table 2 lists atomic coordinates and thermal parameters.*

Discussion

The dichromate anions are stacked along the b axis, associated in chains located at the positions $\frac{1}{2}a$, $\frac{1}{2}c$ and a , $\frac{1}{2}c$. The 2-amino-5-nitropyridinium (2A5NP⁺) cations are anchored onto these chains through hydrogen bonds so that a double polar cationic layer is built up. The most interesting feature is shown in Figs. 1 and 2, in which the acentric anionic subnetwork is compared with the pseudo-centric packing of polar cations. The role of large dichromate anions is to induce a shielding effect which precludes the dipole-dipole interactions inherent in 2-amino-5-nitropyridine entities. The geometrical features of 2A5NP⁺ cations (Table 3) are close to those already observed in various 2-amino-5-nitropyridinium salts (referenced in Table 1): all conjugated bond lengths are shortened except the C—NO₂ terminal bond which is lengthened compared to the *p*-nitroaniline C—N and C—C bonds [C—NO₂ = 1.460 (5) and 1.453 (4) Å versus

* Lists of structure factors, anisotropic thermal parameters, least-squares planes, and bond lengths and angles have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 55599 (20 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF reference: PA0281]

Table 2. Atomic positions and B_{eq} values (Å²) with e.s.d.'s in parentheses

$B_{eq} = (4/3)\sum_i \beta_i \beta_j a_i a_j$				
	x	y	z	B_{eq}, B_{iso}^* (Å ²)
Cr(1)	0.000	0.31595 (2)	0.75666 (7)	2.064 (5)
Cr(2)	-0.04770 (2)	0.51297 (3)	0.73989 (7)	2.321 (5)
O(1)	0.00653 (9)	0.4312 (1)	0.8389 (4)	2.69 (3)
O(2)	0.05992 (9)	0.2707 (1)	0.8782 (4)	3.09 (4)
O(3)	-0.00004 (1)	0.3056 (1)	0.4505 (3)	3.16 (4)
O(4)	-0.06024 (9)	0.2787 (1)	0.8803 (4)	3.34 (4)
O(5)	-0.10956 (9)	0.4995 (2)	0.8889 (4)	3.49 (4)
O(6)	-0.0166 (1)	0.6059 (1)	0.8189 (4)	3.85 (5)
O(7)	-0.0557 (1)	0.5072 (2)	0.4342 (4)	3.86 (4)
N(1)	0.0576 (1)	0.1303 (2)	0.2433 (5)	3.67 (5)
N(2)	0.0803 (1)	-0.0184 (2)	0.2641 (4)	2.59 (4)
N(3)	0.1738 (1)	0.1661 (2)	-0.1194 (6)	4.65 (6)
C(1)	0.0861 (1)	0.0616 (2)	0.1476 (5)	2.56 (4)
C(2)	0.1232 (1)	0.0673 (2)	-0.0730 (6)	3.23 (5)
C(3)	0.1690 (1)	-0.0922 (2)	0.1812 (5)	2.67 (5)
C(4)	0.1444 (1)	-0.0857 (2)	-0.0297 (6)	3.01 (5)
C(5)	0.1516 (1)	-0.0061 (2)	-0.1595 (6)	3.45 (6)
O(8)	0.1703 (1)	-0.2324 (2)	0.0118 (6)	5.89 (6)
O(9)	0.1997 (1)	-0.1608 (3)	-0.3269 (6)	7.51 (8)
H(1)	0.035	0.125	0.347	2.0*
H(2)	0.064	0.179	0.146	1.2*
H(3)	0.058	-0.030	0.370	3.4*
H(4)	0.103	-0.148	0.280	1.1*
H(5)	0.183	0.002	-0.331	3.3*
H(6)	0.128	0.122	-0.162	1.0*
N(4)	0.3860 (1)	0.3343 (2)	-0.2159 (5)	4.08 (6)
N(5)	0.3646 (1)	0.1862 (2)	-0.2166 (4)	2.56 (4)
N(6)	0.2726 (1)	0.0395 (2)	0.1689 (6)	4.37 (6)
C(6)	0.3573 (1)	0.2673 (2)	-0.1112 (6)	2.75 (5)
C(7)	0.3177 (2)	0.2745 (2)	0.0980 (6)	3.47 (6)
C(8)	0.2895 (1)	0.2011 (3)	0.1896 (6)	3.52 (6)
C(9)	0.3002 (1)	0.1197 (2)	0.0720 (6)	2.88 (5)
C(10)	0.3379 (1)	0.1128 (2)	-0.1304 (6)	2.77 (5)
O(10)	0.2791 (1)	-0.0291 (2)	0.0504 (6)	5.22 (6)
O(11)	0.2438 (2)	0.0461 (2)	0.3675 (6)	7.23 (7)
H(7)	0.415	0.323	-0.332	3.4*
H(8)	0.387	0.387	-0.118	3.0*
H(9)	0.308	0.335	0.170	1.6
H(10)	0.263	0.207	0.320	1.2*
H(11)	0.348	0.058	-0.212	1.0*
H(12)	0.384	0.183	-0.327	1.5*

Symmetry code in $P2_1nb$: $x, y, z; \frac{1}{2} + x, -y, -z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

1.434 (2) Å in *p*-nitroaniline] (Trueblood, Goldish & Donohue, 1961; Colapietro, Domenicano, Marcianti & Portalone, 1982). This situation, which is due to protonation of pyridine group, results in a shift of the transparency threshold towards blue wavelengths in crystals containing 2A5NP⁺ cations compared to the yellow molecular crystals of 2-amino-5-nitropyridine (Dewar, 1950): the intramolecular charge transfer and the dipolar moment are not cancelled out. The protonation not only allows strong anchorage of 2A5NP⁺ onto inorganic entities but also induces the formation of a second acceptor group NH⁺ grafted onto the pyridine ring which competes with the electron-withdrawing NO₂ group. This is clearly shown by the contraction of C—C and C—NH₂ bonds in the pyridine ring (Table 3) with respect to the conjugated bond lengths of *p*-nitroaniline.

Unfortunately, pseudo-inversion centres are present between two independent cation sites. This observation is in good agreement with the weak second harmonic signal (Kurtz & Perry, 1968) resulting from the illumination of a powder sample by a

YAG:Nd³⁺ fundamental beam (1.06 μm). The pseudo-inversion centres appear in a region where the dichromate anions are separated by a minimum distance of 2.977 (3) Å. The sum of the van der Waals radii of the oxygen atoms is 3 Å if computed from Bondi's values (Bondi, 1964).

The hydrogen-bond scheme given in Table 3 reveals that the anchorage of both 2A5NP⁺ cations is made through one short and two long hydrogen bonds balancing the negative charges of the dichromate anions. O(7) and O(3) are not involved in the hydrogen-bond pattern. The shortest distance between 2A5NP⁺ cations [O(9)—O(10) = 3.315 (4) Å] corresponds to the minimum mutual repulsion of two neighbouring NO₂ groups in contrast to its equivalent for dichromate anions [O(4)—O(6) = 2.977 (3) Å].

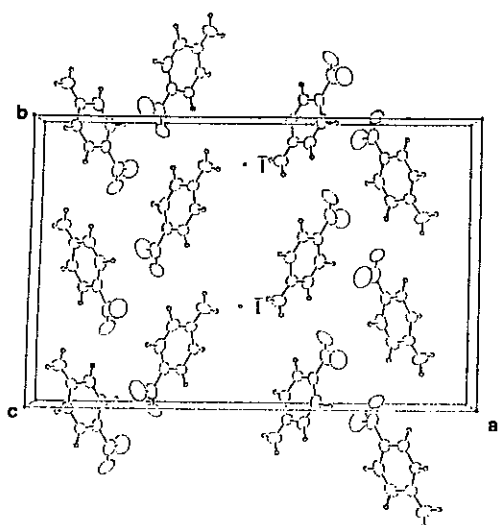


Fig. 1. Pseudo-centric packing of 2A5NP⁺ cations in bis(2-amino-5-nitropyridinium) dichromate.

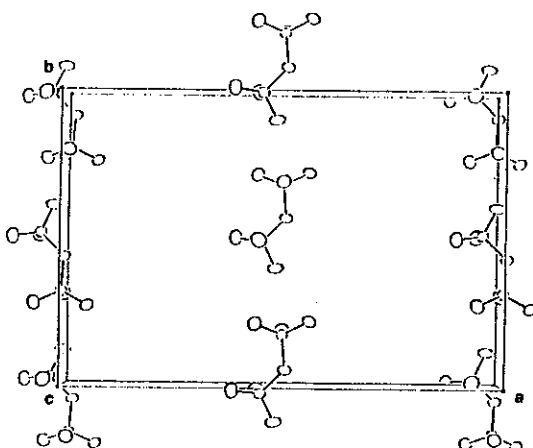


Fig. 2. Accentric arrangement of dichromate anions in bis(2-amino-5-nitropyridinium) dichromate.

Table 3. Interatomic distances (Å), bond angles (°) and hydrogen-bonding geometry (Å, °) with e.s.d.'s in parentheses

Dichromate anion				
Cr(1)—O(1)	1.801 (2)	O(1)—Cr(1)—O(2)	104.3 (1)	
Cr(1)—O(2)	1.636 (2)	O(1)—Cr(1)—O(3)	109.4 (1)	
Cr(1)—O(3)	1.597 (2)	O(1)—Cr(1)—O(4)	108.3 (3)	
Cr(1)—O(4)	1.597 (2)	O(2)—Cr(1)—O(3)	110.3 (1)	
Cr(2)—O(1)	1.810 (2)	O(2)—Cr(1)—O(4)	113.2 (1)	
Cr(2)—O(5)	1.603 (2)	O(3)—Cr(1)—O(4)	111.1 (1)	
Cr(2)—O(6)	1.622 (2)	O(1)—Cr(2)—O(5)	111.1 (1)	
Cr(2)—O(7)	1.599 (2)	O(1)—Cr(2)—O(6)	103.4 (1)	
		O(1)—Cr(2)—O(7)	108.7 (1)	
		O(5)—Cr(2)—O(6)	111.2 (1)	
O(4)—O(6)	2.977 (3)	O(5)—Cr(2)—O(7)	112.0 (1)	
Cr(1)—Cr(2)	3.1686 (5)	O(6)—Cr(2)—O(7)	110.3 (1)	
		Cr(1)—O(1)—Cr(2)	122.7 (1)	
First 2-amino-5-nitropyridinium cation				
N(1)—C(1)	1.318 (4)	C(1)—N(1)—H(1)	121 (3)	
N(1)—H(1)	0.75 (3)	C(1)—N(1)—H(2)	111 (2)	
N(1)—H(2)	0.91 (3)	H(1)—N(1)—H(2)	127 (3)	
N(2)—C(1)	1.360 (4)	C(2)—N(2)—C(3)	123.0 (2)	
N(2)—C(3)	1.360 (4)	C(1)—N(2)—H(3)	126 (3)	
N(2)—H(3)	0.76 (4)	C(3)—N(2)—H(3)	110 (3)	
N(3)—C(4)	1.460 (5)	C(4)—N(3)—O(8)	118.6 (3)	
N(3)—O(8)	1.215 (5)	C(4)—N(3)—O(9)	116.1 (3)	
N(3)—O(9)	1.225 (5)	O(8)—N(3)—O(9)	125.2 (4)	
C(1)—C(2)	1.419 (4)	N(1)—C(1)—N(2)	119.2 (3)	
C(2)—C(5)	1.357 (5)	N(1)—C(1)—C(2)	122.8 (3)	
C(2)—H(6)	0.95 (3)	N(2)—C(1)—C(2)	118.0 (3)	
C(3)—C(4)	1.356 (4)	C(1)—C(2)—C(5)	119.5 (3)	
C(3)—H(4)	1.00 (3)	C(1)—C(2)—H(6)	121 (2)	
C(4)—C(5)	1.390 (5)	C(5)—C(2)—H(6)	120 (2)	
C(5)—H(5)	1.15 (4)	N(2)—C(3)—C(4)	118.3 (3)	
		N(2)—C(3)—H(4)	118 (2)	
		C(4)—C(3)—H(4)	124 (2)	
		N(3)—C(4)—C(3)	117.5 (3)	
		N(3)—C(4)—C(5)	121.0 (3)	
		C(3)—C(4)—C(5)	121.5 (3)	
		C(2)—C(5)—C(4)	119.7 (3)	
		C(2)—C(5)—H(5)	118 (3)	
		C(4)—C(5)—H(5)	123 (2)	
Second 2-amino-5-nitropyridinium cation				
N(4)—C(6)	1.317 (4)	C(6)—N(4)—H(7)	118 (3)	
N(4)—H(7)	0.91 (4)	C(6)—N(4)—H(8)	116 (2)	
N(4)—H(8)	0.95 (4)	H(7)—N(4)—H(8)	120 (4)	
N(5)—C(6)	1.353 (4)	C(6)—N(5)—C(10)	124.2 (2)	
N(5)—C(10)	1.341 (4)	C(6)—N(5)—H(12)	117 (3)	
N(5)—H(12)	0.72 (3)	C(10)—N(5)—H(12)	117 (3)	
N(6)—C(9)	1.453 (4)	C(9)—N(6)—O(10)	119.1 (3)	
N(6)—O(10)	1.215 (4)	C(9)—N(6)—O(11)	116.8 (3)	
N(6)—O(11)	1.220 (4)	O(10)—N(6)—O(11)	124.1 (3)	
C(6)—C(7)	1.408 (4)	N(4)—C(6)—N(5)	118.1 (3)	
C(7)—C(8)	1.363 (5)	N(4)—C(6)—C(7)	124.6 (3)	
C(7)—H(9)	1.01 (3)	N(5)—C(6)—C(7)	117.3 (3)	
C(8)—C(9)	1.395 (5)	C(6)—C(7)—C(8)	120.0 (3)	
C(8)—H(10)	0.90 (3)	C(6)—C(7)—H(9)	119 (2)	
C(9)—C(10)	1.352 (4)	C(8)—C(7)—H(9)	121 (2)	
C(10)—H(11)	0.96 (4)	C(7)—C(8)—C(9)	119.1 (3)	
		C(7)—C(8)—H(10)	119 (2)	
		C(9)—C(8)—H(10)	122 (2)	
		N(6)—C(9)—C(8)	120.8 (3)	
		N(6)—C(9)—C(10)	118.1 (3)	
		C(8)—C(9)—C(10)	121.1 (3)	
		N(5)—C(10)—C(9)	118.4 (3)	
		N(5)—C(10)—H(11)	117 (2)	
		C(9)—C(10)—H(11)	124 (2)	
Hydrogen bonding				
	d_{D-H}	d_{H-A}	d_{D-A}	$\angle D-H-A$
N(1)—H(1)—O(6)	0.75 (3)	2.10 (3)	2.841 (4)	170 (4)
N(1)—H(2)—O(2)	0.91 (3)	1.96 (3)	2.848 (3)	163 (3)
N(2)—H(3)—O(1)	0.76 (4)	1.99 (4)	2.751 (3)	174 (5)
N(4)—H(7)—O(4)	0.91 (4)	2.21 (4)	2.962 (4)	140 (4)
N(4)—H(8)—O(5)	0.95 (4)	2.09 (4)	3.035 (4)	177 (3)
N(5)—H(12)—O(4)	0.72 (3)	2.05 (3)	2.739 (3)	160 (4)

The dichromate anionic framework provides a backbone onto which the cations are anchored in a polar ordering, but the introduction of local

inversion centres cannot be inferred. The dimension of the dichromate anion is sufficient to act as a shield between the cations, but its charge is balanced using two cation sites: their densification can induce local dipole-dipole interactions which are responsible for the pseudo-centrosymmetry. An acceptable charge-dimension compromise of the anions which can host the 2A5NP⁺ cations in an acentric and non-linear optical efficient structure (Table 1) has been found using an (H₂PO₄)_n polymeric counter-anion, an example being the 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenmonophosphate salt (Masse & Zyss, 1991).

Concluding remarks

A detailed and comparative inspection of the crystal structures of 2-amino-5-nitropyridinium salts illustrated in Figs. 3, 4, 5 and 6 reveals the role of anionic steric hindrance and charge in the building of 2A5NP⁺ cationic acentric packings. For instance, the dimensions of NO₃⁻ are too small to hinder dipole-dipole interactions between two 2A5NP⁺ neighbours resulting in a local centrosymmetrical arrangement. In contrast, a half-way situation occurs in the bis(2-amino-5-nitropyridinium) tetrachlorocuprate structure: the first 2A5NP⁺ site is more crowded and exhibits polar packing (Bagieu-Beucher, Masse & Tranqui, 1991) whereas the less crowded site shows local centric packing inducing a centrosymmetrical structure. The dimensions of CuCl₄²⁻ are suitable for inducing a shielding effect, but a second cation site is needed to balance the charge, a situation which creates denser packing and consequently favours mutual dipolar interactions. The anionic shielding effect becomes efficient when polymeric monovalent anions like (H₂PO₄)_n, (H₂AsO₄)_n etc. are used as host matrices. Our strategy, which uses anions to build polar packing of nitroaniline entities, may be compared to that employed in the organic molecular crystal engineering of 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine (COANP) (Günter, Bosshard, Sutter, Arend, Chapuis, Twieg & Dobrowolski, 1987) and 2-adamantylamino-5-nitropyridine (AANP) (Nicoud, 1988; Tomaru, Matsumoto, Kurihara, Suzuki, Ooba & Kaino, 1991).

COANP and AANP are crystalline materials in which the bulky cyclooctyl and adamantyl groups induce polar ordering of 2-amino-5-nitropyridine entities like (H₂PO₄)_n in 2A5NPDP (Fig. 6) or Cr₂O₇²⁻ in bis(2-amino-5-nitropyridinium) dichromate. The same role is played by polymeric anionic subnetworks, large anions or bulky groups in ordering the 2-amino-5-nitropyridine entities in a 'herringbone' structure (the same *Pna2*₁ space group describes all these structures!). We can further envisage the design of 'cocrystals' containing 2A5NP

molecules with the same 'herringbone' structure since relevant studies now support the design of organic 'cocrystals' where the packing of dipolar entities is ensured through a selective hydrogen-bond network (Etter, Urbanczyk-Lipkowska, Zia-Ebrahimi & Panunto, 1990; Gieb, Hirst, Vicent & Hamilton, 1991).

Compared to the traditional engineering route for obtaining non-linear optical organic crystals our approach has two main advantages:

(i) There is a shift towards the blue wavelength region of crystal transparency owing to the less polarizable nature of the 2-amino-5-nitropyridinium

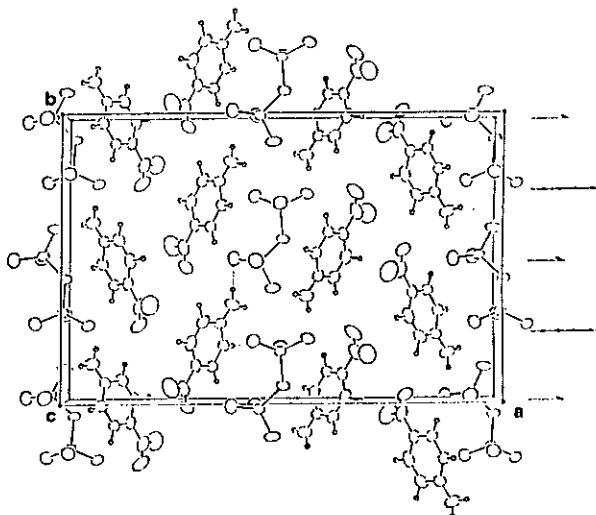


Fig. 3. ORTEP drawing of the structure of bis(2-amino-5-nitropyridinium) dichromate. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level for the non-hydrogen atoms.

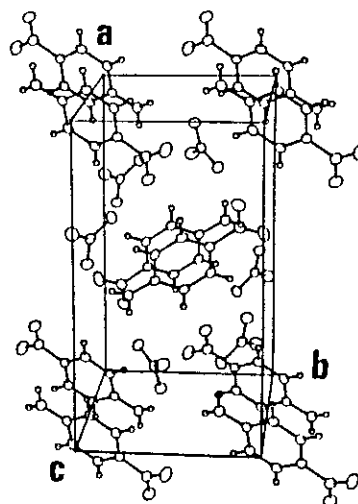


Fig. 4. Antiparallel arrangement of cations in 2-amino-5-nitropyridinium nitrate.

cation compared to molecular equivalent. $\lambda_{\text{cut-off}} = 420 \text{ nm}$ has been observed in the 2A5NPD crystal (Kotler, Hierle, Josse, Zyss & Masse, 1992).

(ii) Crystal growth is easier than that of molecular crystals: the non-linear optical cationic entities are strongly anchored onto the anionic inorganic frameworks through short hydrogen bonds giving the packing the cohesiveness observed in ionic inorganic crystals. The building of such crystals is less sensitive to stacking faults than molecular crystals.

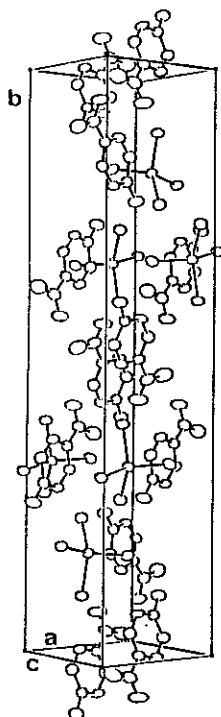


Fig. 5. Three-dimensional structure of bis(2-amino-5-nitropyridinium) tetrachlorocuprate. One site of 2A5NP⁺ is partly arranged in herringbone framework.



Fig. 6. *ac* projection of 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenmonophosphate showing the herringbone framework of 2A5NP⁺ cations.

We thank Dr J. Zyss and Dr R. Hierle for their interest in this new non-linear optical crystal engineering route and for SHG powder tests performed at the Molecular Quantum Electronics Department, Bagneux, France-Télécom, France.

References

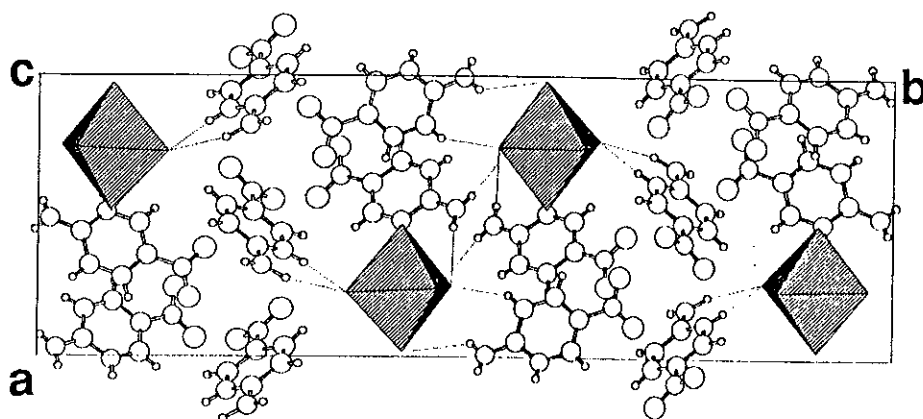
- BAGIEU-BEUCHER, M., MASSE, R. & TRANQUI, D. (1991). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **606**, 59–71.
- BIERLEIN, J. D. & VANHERZEELE, H. (1989). *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 622–633.
- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
- CHEN, C., WU, B., JIANG, A. & YOU, G. (1984). *Sci. Sin.* **B27**, 598–604.
- CHEN, C., WU, Y., JIANG, A., WU, B., LI, R. & LIN, S. (1989). *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 616–621.
- COLAPIETRO, M., DOMENICANO, A., MARCIANTE, C. & PORTALONE, G. Z. (1982). *Z. Naturforsch. Teil B*, **37**, 1309–1311.
- DEWAR, M. (1950). *J. Chem. Soc.* pp. 2329–2334.
- Enraf-Nonius (1977). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- ETTER, M. C., URBANCZYK-LIPKOWSKA, Z., ZIA-EDRAHIMI, M. & PANUNTO, T. W. (1990). *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8415–8426.
- GIEB, S. J., HIRST, S. C., VICENT, C. & HAMILTON, A. D. (1991). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1283–1285.
- GUENTER, P., BOSSHARD, C., SUTTER, K., AREND, H., CHAPUIS, G., TWIEG, R. J. & DOBROWOLSKI, D. (1987). *Appl. Phys. Lett.* **50**, 486–488.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- KOTLER, Z., HIERLE, R., JOSSE, D., ZYSS, J. & MASSE, R. (1992). *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**, 534–547.
- KURTZ, S. K. & PERRY, T. T. (1968). *J. Appl. Phys.* **39**, 3798–3813.
- LU, S.-F., HO, M.-Y. & HUANG, S.-L. (1982). *Acta Phys. Sin.* **31**, 948–955.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERQ, J.-P. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MASSE, R. & ZYSS, J. (1991). *Mol. Eng.* **1**, 141–152.
- MASSE, R., ZYSS, J., BAGIEU-BEUCHER, M. & LEVY, J. P. (1993). *Adv. Mater.* Submitted.
- MEREDITH, G. R. (1983). *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symposium Series No. 233, pp. 27–56. Washington, DC: American Chemical Society.
- NICOUD, J. F. (1988). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **156**, 257–259.
- PECAUT, J., LE FUR, Y. & MASSE, R. (1993). *Acta Cryst.* **B49**, In the press.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, pp. 411–412. London: Macmillan.
- TAM, W., GUERIN, B., CALABRESE, J. C. & STEVENSON, S. M. (1989). *Chem. Phys. Lett.* **154**, 93–96.
- TOMARU, S., MATSUMOTO, S., KURIHARA, T., SUZUKI, H., OODA, N. & KAINO, T. (1991). *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2583–2485.
- TRUEBLOOD, K. N., GOLDISH, E. & DONOHUE, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1009–1017.
- ZUMSTEG, F. C., BIERLEIN, J. D. & GIER, T. E. (1976). *J. Appl. Phys.* **47**, 4980–4985.
- ZYSS, J. (1990). *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics*, edited by J. L. BREDAS & R. R. CHANCE, pp. 545–557. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- ZYSS, J., CHEMLA, D. S. & NICOUD, J. F. (1981). *J. Chem. Phys.* **74**, 4800–4811.
- ZYSS, J., NICOUD, J. F. & COQUILLAY, M. (1984). *J. Chem. Phys.* **81**, 4160–4167.
- ZYSS, J. & OUDAR, J. L. (1982). *Phys. Rev. A*, **26**, 2028–2048.

Crystal structure of ter(2-amino-5-nitropyridinium) hexachloroindate, $(C_5H_6N_3O_6)_3(InCl_6)$

J. Pécaut and J. P. Lévy

Laboratoire de Cristallographie, associé à l'Université J. Fourier, C.N.R.S., B.P. 166,
Grenoble-Cedex 09, France

(Received December 16, 1992)



Source of material: Crystals have been prepared by slow evaporation at room temperature of a trichloroindate and 2-amino-5-nitropyridinium stoichiometric hydrochloric acidic solution.

The structure aims at ordering the 2A5NP cations in polar arrangement. This crystal engineering strategy is of advantage to quadratic non linear optical applications. The cations are anchored onto inorganic moieties through short hydrogen bond network. Volume to charge ratio of anions is the main parameter which governs the building of acentric frameworks (see ref. 1), not favourable in this case.

Monoclinic, $P12_1/a1$ (No. 14), $a = 10.942(3) \text{ \AA}$, $b = 32.991(8) \text{ \AA}$, $c = 7.552(2) \text{ \AA}$,
 $\beta = 98.26(2)^\circ$, $V = 2697.9 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R = 0.030$.

Table 1. Parameters used for the X-ray data collection

Diffractometer type:	Enraf-Nonius CAD4	Criterion for unobserved reflections:	$I_0 < 8 \sigma(I_0)$
Wave length:	Ag $K\alpha$ radiation (0.5608 Å)	Number of refined parameters:	406
Crystal characteristics:	brown prism, size 0.48 x 0.32 x 0.24 mm	Scan mode:	ω
Temperature of measurement:	293 K	μ :	77.70 cm ⁻¹
$2\theta_{\max}$:	60°	Structure solution program used:	SDP
Number of unique reflections:	4941		

Table 2. Final atomic coordinates and displacement parameters (in Å²)

Atom	x	y	z	U_{11}/U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
In(1)	0.25458(2)	0.08947(1)	0.11596(3)	0.02635(8)	0.03593(9)	0.00000(9)	0.0008(1)	-0.00040(7)	0.0357(1)
Cl(1)	0.02688(8)	0.08672(4)	0.0721(1)	0.0278(4)	0.0988(8)	0.0000(5)	0.0036(5)	-0.0191(4)	0.0520(6)
Cl(2)	0.48204(8)	0.08541(4)	0.1595(2)	0.0277(3)	0.0706(6)	0.0000(6)	0.0027(5)	-0.0047(4)	0.0646(6)
Cl(3)	0.24760(9)	0.02728(3)	-0.0896(1)	0.0425(4)	0.0450(4)	0.0000(5)	-0.0004(4)	-0.0110(4)	0.0525(4)
Cl(4)	0.2438(1)	0.13401(3)	-0.1551(1)	0.0543(5)	0.0486(5)	0.0000(5)	-0.0036(4)	0.0096(4)	0.0451(4)
Cl(5)	0.2699(1)	0.15041(3)	0.3209(1)	0.0610(6)	0.0444(5)	0.0000(5)	-0.0090(4)	-0.0099(4)	0.0472(4)
Cl(6)	0.2552(1)	0.04433(3)	0.3941(1)	0.0516(5)	0.0535(5)	0.0000(5)	0.0016(5)	0.0108(4)	0.0446(5)
C(11)	0.4453(4)	-0.0505(1)	0.2485(6)	0.046(2)	0.043(2)	0.000(2)	0.021(2)	-0.002(2)	0.069(2)
C(12)	0.3257(4)	-0.0603(1)	0.1708(6)	0.042(2)	0.059(2)	0.000(2)	0.014(2)	0.018(2)	0.056(2)
C(13)	0.2832(3)	-0.0981(1)	0.1798(6)	0.034(2)	0.074(3)	0.000(2)	0.004(2)	0.004(2)	0.048(2)
C(14)	0.3605(4)	-0.1276(1)	0.2692(6)	0.053(2)	0.046(2)	0.000(2)	0.009(2)	0.001(2)	0.047(2)
C(15)	0.4760(4)	-0.1182(1)	0.3439(6)	0.053(2)	0.052(2)	0.000(2)	-0.001(2)	0.007(2)	0.058(2)
N(11)	0.5157(3)	-0.0801(1)	0.3312(5)	0.038(2)	0.050(2)	0.000(2)	-0.007(1)	-0.006(2)	0.075(2)
N(12)	0.4927(4)	-0.0141(1)	0.2444(8)	0.069(2)	0.050(2)	0.000(4)	0.046(2)	-0.013(3)	0.167(3)
N(13)	0.3157(4)	-0.1680(1)	0.2871(6)	0.089(3)	0.060(2)	0.000(3)	0.018(2)	0.000(2)	0.086(2)
O(11)	0.3875(5)	-0.1931(1)	0.3670(7)	0.135(4)	0.057(2)	0.000(3)	0.024(2)	0.030(3)	0.137(2)
O(12)	0.2100(4)	-0.1755(1)	0.2248(8)	0.108(3)	0.103(3)	0.000(5)	-0.002(2)	0.008(3)	0.181(3)
H(11)	0.573(4)	-0.075(1)	0.390(5)	0.03(1)					
H(12)	0.279(4)	-0.043(1)	0.108(6)	0.038(1)					
H(13)	0.203(4)	-0.107(1)	0.128(6)	0.025(1)					
H(15)	0.519(5)	-0.135(1)	0.404(6)	0.051(1)					
H(16)	0.545(7)	-0.005(2)	0.294(9)	0.000(2)					
H(17)	0.450(5)	0.003(2)	0.209(7)	0.051(1)					
C(21)	0.1087(4)	0.2479(1)	0.2175(6)	0.050(2)	0.050(2)	0.000(2)	-0.004(2)	-0.003(2)	0.057(2)
C(22)	0.0269(4)	0.2806(1)	0.1706(6)	0.062(3)	0.047(2)	0.000(3)	-0.004(2)	-0.015(2)	0.066(2)
C(23)	-0.0360(4)	0.2831(1)	0.0056(7)	0.054(2)	0.040(2)	0.000(3)	-0.009(2)	-0.007(2)	0.075(2)
C(24)	-0.0202(4)	0.2523(1)	-0.1168(6)	0.056(2)	0.050(2)	0.000(2)	-0.011(2)	0.001(2)	0.053(2)
C(25)	0.0578(4)	0.2211(1)	-0.0743(6)	0.060(2)	0.050(2)	0.000(2)	0.006(2)	-0.005(2)	0.055(2)
N(21)	0.1206(3)	0.2198(1)	0.0915(5)	0.051(2)	0.045(2)	0.000(2)	0.001(2)	0.001(2)	0.059(2)
N(22)	0.1736(4)	0.2435(1)	0.3764(6)	0.090(3)	0.062(2)	0.000(2)	-0.022(2)	-0.009(2)	0.067(2)
N(23)	-0.0869(5)	0.2543(1)	-0.2954(6)	0.106(3)	0.064(3)	0.000(3)	-0.029(3)	-0.006(2)	0.070(2)

Table 2. (Continued)

Atom	x	y	z	U ₀₀ /U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O(21)	-0.0594(4)	0.2313(1)	-0.4082(5)	0.128(3)	0.112(3)	0.000(2)	-0.003(3)	-0.018(2)	0.059(2)
O(22)	-0.1706(5)	0.2789(1)	-0.3196(6)	0.191(4)	0.087(3)	0.000(3)	-0.091(3)	-0.031(3)	0.122(2)
H(21)	0.162(4)	0.197(1)	0.115(6)	0.038(1)					
H(22)	0.028(4)	0.298(1)	0.253(5)	0.03(1)					
H(23)	-0.087(4)	0.303(1)	-0.025(5)	0.03(1)					
H(25)	0.063(4)	0.199(1)	-0.156(5)	0.03(1)					
H(26)	0.220(6)	0.217(2)	0.391(8)	0.101(1)					
H(27)	0.161(4)	0.262(1)	0.451(6)	0.025(1)					
C(31)	0.0599(4)	0.9464(1)	0.4065(5)	0.035(2)	0.069(2)	0.000(2)	0.004(2)	-0.016(2)	0.044(2)
C(32)	0.1672(4)	0.9454(1)	0.5354(6)	0.040(2)	0.070(3)	0.000(2)	0.001(2)	-0.011(2)	0.051(2)
C(33)	0.1965(3)	0.9120(2)	0.6337(6)	0.036(2)	0.069(2)	0.000(2)	0.003(2)	-0.006(2)	0.053(2)
C(34)	0.1183(4)	0.8785(1)	0.6104(6)	0.043(2)	0.057(2)	0.000(2)	0.017(2)	-0.014(2)	0.051(2)
C(35)	0.0128(4)	0.8800(1)	0.4921(6)	0.046(2)	0.072(2)	0.000(2)	0.016(2)	-0.028(2)	0.055(2)
N(31)	-0.0124(3)	0.9128(1)	0.3922(4)	0.036(1)	0.087(2)	0.000(2)	0.000(2)	-0.021(1)	0.047(2)
N(32)	0.0291(3)	0.9775(1)	0.3030(5)	0.050(2)	0.078(3)	0.000(2)	-0.009(2)	-0.013(2)	0.062(2)
N(33)	0.1452(4)	0.8426(1)	0.7214(6)	0.062(2)	0.069(2)	0.000(2)	0.020(2)	-0.011(2)	0.077(2)
O(31)	0.0666(4)	0.8171(1)	0.7224(6)	0.099(3)	0.065(2)	0.000(3)	0.027(2)	-0.009(2)	0.111(2)
O(32)	0.2462(4)	0.8408(1)	0.8118(7)	0.082(3)	0.102(3)	0.000(4)	-0.011(3)	0.042(3)	0.162(3)
H(31)	-0.068(4)	0.911(1)	0.305(5)	0.03(1)					
H(32)	0.205(4)	0.967(1)	0.545(5)	0.02(1)					
H(33)	0.266(4)	0.911(1)	0.710(6)	0.038(1)					
H(35)	-0.039(3)	0.860(1)	0.480(5)	0.02(1)					
H(36)	0.067(3)	0.996(1)	0.309(5)	0.01(1)					
H(37)	-0.034(5)	0.973(2)	0.228(7)	0.063(1)					

Further details of the structure determination (e.g. structure factors) have been deposited within the relevant database and can be accessed as Collection No. 400036 or ordered from the Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Federal Republic of Germany.

References:

1. Pécaut, J., Masse, R.: Structure of bis-2-amino-5-nitropyridinium dichromate as a step towards the design of efficient organic-inorganic non linear optical crystals. *Acta Crystallogr.* **49B** (1993) 277-282.

Acta Cryst. (1993). **C49**, 834–837

2-Amino-5-nitropyridinium Monohydrogenphosphite

J. PECAUT AND M. BAGIEU-BEUCHER

*Laboratoire de Cristallographie, associé à l'Université
Joseph Fourier, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble
CEDEX 09, France*

(Received 25 June 1992; accepted 22 October 1992)

Abstract

The crystal structure of this new 2-amino-5-nitropyridinium salt consists of centrosymmetric double layers built up with $C_5H_6N_3O_2^+$ cations and $H_2PO_3^-$ phosphite anions. The main feature of this stacking is the presence of centrosymmetric $(H_4P_2O_6)^{2-}$ clusters holding both layers together through relatively strong hydrogen bonds. Weaker hydrogen bonds maintain the cohesion of the organic-inorganic arrangement within a layer. Direct bonding exists neither between the organic entities, nor between the double layers. The dimension charge compromise of the anionic group is not favourable for inducing a polar packing of cations which would be necessary to originate nonlinear optical properties.

Comment

The design of organic-inorganic polar crystals for quadratic nonlinear optical applications is today oriented and supported by two main observations: (i) the organic molecules containing π -electron systems asymmetrized by electron donor-acceptor groups are highly polarizable entities in which problems of transparency and crystal growth may arise from their molecular crystal packing; (ii) the ionic inorganic host-matrices are able to increase the cohesion of packing, to shift the transparency of organic entities towards blue wavelengths and to originate the acentricity of packing. This approach has been applied to the 2-amino-5-nitropyridinium cation encapsulated in various anionic inorganic subnetworks (Masse, Bagieu-Boucher, Pécaut, Levy & Zyss, 1992).

The attempt using $(H_2PO_4)_n$, $(H_2AsO_4)_n$ polymeric anions has been successful with the crystalliza-

tion of 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenmonophosphate (2A5NPDP) and 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenmonoarsenate (2A5NPAs) (Masse & Zyss, 1991). All the associations of 2-amino-5-nitropyridinium cations with various inorganic anions aim at evidencing a possible shielding effect of the inorganic entities which would induce at request an acentric packing of optically nonlinear cations. The title compound has been prepared in order to study this eventual interaction with the phosphite anion. Table 1 reports the final atomic coordinates.

The structure can be described as mixed layers built up with 2A5NP⁺ organic cations, and H₂PO₃⁻ phosphite anions, spreading parallel to the *bc* plane and separated by about 3.45 Å. Fig. 1 shows a view of the organic cations packing (phosphite anions have been removed for clarity). Two adjacent layers related by the centre of symmetry (4*d*) are bridged *via* short hydrogen bonds joining two H₂PO₃⁻ anions. This special arrangement forms a centrosymmetric stacking of 2A5NP⁺ cations and (H₄P₂O₆)²⁻ groups. There are two such double layers related by the centre of symmetry (4*a*) in the unit cell.

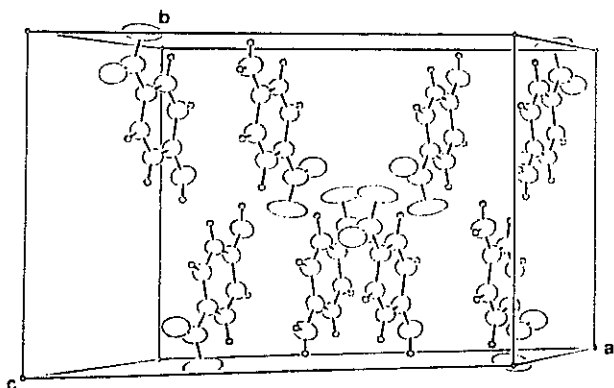


Fig. 1. The centrosymmetric arrangement of the 2-amino-5-nitropyridinium cations.

The monohydrogenphosphite anion consists of a P atom surrounded by two O atoms, O(12) and O(13), one H atom H(1) and one OH group O(11)—H(2), in a tetrahedral configuration described in Table 2. In this structure, O(11) acts only as an H-atom donor; O(12) and O(13) act as H-atom acceptors. These different roles can explain the significant differences between the P—O distances in the (HPO₃H)⁻ tetrahedron. Indeed the P—O (H-atom acceptor) bonds are substantially shorter [1.490 (2) Å] than the P—OH (H-atom donor) bonds [1.547 (1) Å]. Otherwise all the distances and angles, P—O, P—H, O—P—O, O—P—H and P—O—H,

are in accordance with the recent literature data relative to the monohydrogenphosphite domain (Loub, 1991). The outstanding feature of this structure is the linkage of each H₂PO₃⁻ tetrahedron to an equivalent one by inversion symmetry (site 4*d*) through two relatively strong hydrogen bonds between O(11) and O(13) atoms. This type of aggregation can be considered as a cluster of formula (H₄P₂O₆)²⁻ according to the short distances O(11)···O(13) of 2.563 (2) Å between the H₂PO₃⁻ units comparable to the O—O distances in the tetrahedral unit. The internal distance P—P is 4.1599 (7) Å. The presence of such a centrosymmetric 'dimer' (with P—P = 4.212 Å and O···O = 2.560 Å) has been noticed by Altenburg & Mootz (1971) in the crystal structure of KH₂PO₃·HF. 2A5NP⁺·H₂PO₃⁻ is the second example in the monohydrogenphosphite domain studied so far. It is interesting to note that H₂PO₃⁻ may also aggregate several H₂PO₃⁻ units and form larger anionic groups as (H₆P₃O₉)³⁻ in La(H₂PO₃)₃·H₂O (Tijani, Durand & Cot, 1988), (H₈P₄O₁₂)⁴⁻ in Ca(H₂PO₃)₂·H₂O (Larbot, Durand & Cot, 1984) and most frequently infinite chains (H₂PO₃⁻)_n as in KH₂PO₃ (Kratochvil, Podlahová & Hašek, 1983).

In the 2A5NP⁺ cation, the pyridine ring atoms are almost coplanar, but the exocyclic atoms of the amino and nitro group are significantly displaced from the mean plane (Table 3). The twist angle of the nitro group out of the pyridine ring is 7 (1)°. As observed in other structures of 2A5NP⁺ salts the C—NH₂ distance [1.308 (3) Å] is shortened with respect to the *p*-nitroaniline one (Colapietro, Domenicano, Marcianite & Portalone, 1982) [1.355 (2) Å], whereas the C—NO₂ distance [1.443 (3) Å] is lengthened [1.434 (2) Å]. The shortening of all the conjugated bonds except C—NO₂ observed in the pyridine ring is due to the proton capture and indicates that the NH⁺ behaves as an electron-acceptor group in addition to the NO₂ end group. The NO₂ and NH⁺ electron-withdrawing groups award a bidimensional character to the charge transfer which is consequently reflected in quadratic microscopic tensorial susceptibilities. An acentric packing of such organic cations can induce efficient macroscopic quadratic nonlinear optical susceptibilities.

Within a layer, each 2A5NP⁺ cation is involved in three hydrogen bonds from the N atoms to the O atoms of two H₂PO₃⁻ anions: N(1)—H(7)···O(13) and N(3)—H(3)···O(12) approximately parallel to *b* and N(1)—H(8)···O(12) approximately parallel to *c*. Within a double layer, the (H₄P₂O₆)²⁻ clusters maintain the cohesion of the organic stacking by their two hydrogen bonds O(11)—H(2)···O(13) parallel to *a* (Table 3). Fig. 2 gives a detailed view of this hydrogen-bond scheme. Furthermore, there is no

direct bonding between the organic entities and between the double layers. The shortest distances between non-H atoms of two cationic rings are: C(1)···C(1) = 3.404, N(1)···N(3) = 3.451 and O(22)···O(22) = 3.476 Å.

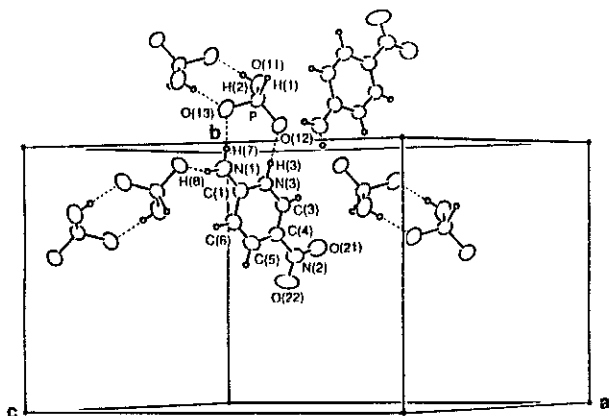


Fig. 2. A detailed view of the $(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6)^{2-}$ clusters and the 2A5NP^+ cations with their labelling scheme and the hydrogen bonds indicated by dotted lines.

By the examination of this structural arrangement (Fig. 1), it is evident that the organic cations are disposed with an antiparallel ordering within a layer and between layers. The charge and the volume (150 Å^3) of the $(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6)^{2-}$ groups are similar to those of a CuCl_4^{2-} anion. As in bis(2-amino-5-nitropyridinium) tetrachlorocuprate (Bagieu-Beucher, Masse & Tran Qui, 1991) the dimension charge compromise of the anionic group is not favourable for preventing the dipole-dipole interactions between two 2A5NP^+ cations and for inducing a polar packing. As has been shown in 2A5NPDP (Masse & Zyss, 1991) with the $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_n$ polyanion, a layered arrangement of the anions via hydrogen bonds is much more favourable to such a packing.

Experimental

Crystal data

$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_3\text{P}^-$

$M_r = 221.11$

Monoclinic

$C2/c$

$a = 16.861 (7) \text{ Å}$

$b = 11.539 (3) \text{ Å}$

$c = 11.146 (5) \text{ Å}$

$\beta = 125.08 (3)^\circ$

$V = 1775 (3) \text{ Å}^3$

$Z = 8$

$D_x = 1.655 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation

$\lambda = 0.71073 \text{ Å}$

Cell parameters from 22

reflections

$\theta = 8-15^\circ$

$\mu = 0.321 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293 \text{ K}$

Prism

$0.96 \times 0.52 \times 0.40 \text{ mm}$

Yellow

Data collection

Nicolet XRD diffractometer

ω scans

Absorption correction:

none

5685 measured reflections

2890 independent reflections

2604 observed reflections

$[I \geq 3\sigma(I)]$

$R_{\text{int}} = 0.022$

$\theta_{\text{max}} = 30^\circ$

$h = -24 \rightarrow 24$

$k = -17 \rightarrow 17$

$l = 0 \rightarrow 16$

3 standard reflections

monitored every 500

reflections

intensity variation: 5%

Refinement

Refinement on F

Final $R = 0.040$

$wR = 0.042$

$S = 0.489$

2085 reflections

159 parameters

H-atom parameters refined

$w = 1$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.05$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.13 \text{ e Å}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.14 \text{ e Å}^{-3}$

Atomic scattering factors
from *International Tables*
for X-ray Crystallography
(1974, Vol. IV)

Table 1. Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic thermal parameters (Å^2)

B_{iso} for H atoms; $B_{\text{eq}} = (4/3)\sum_i\sum_j\beta_{ij}a_i\cdot a_j$ for other atoms.

	x	y	z	$B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$
P	0.37234 (3)	0.17623 (4)	0.52856 (4)	3.154 (8)
O(11)	0.29727 (8)	0.2424 (1)	0.3862 (1)	4.54 (3)
O(12)	0.41052 (8)	0.0793 (1)	0.4870 (1)	4.01 (3)
O(13)	0.33234 (8)	0.1424 (1)	0.6129 (1)	4.08 (3)
H(1)	0.439 (1)	0.253 (2)	0.602 (2)	2.1 (5)
H(2)	0.260 (2)	0.281 (2)	0.393 (2)	3.2 (6)
C(1)	0.3771 (1)	0.8299 (2)	0.6306 (2)	3.14 (3)
C(3)	0.3917 (1)	0.7774 (2)	0.4397 (2)	3.12 (3)
C(4)	0.3858 (1)	0.6638 (2)	0.4638 (2)	3.47 (4)
C(5)	0.3763 (1)	0.6294 (2)	0.5752 (2)	3.97 (4)
C(6)	0.3722 (1)	0.7111 (2)	0.6576 (2)	3.69 (4)
N(1)	0.3727 (1)	0.9139 (2)	0.7053 (1)	4.18 (4)
N(2)	0.3896 (1)	0.5786 (2)	0.3725 (2)	4.87 (4)
N(3)	0.38717 (9)	0.8573 (1)	0.5223 (1)	3.01 (3)
O(21)	0.4068 (1)	0.6092 (2)	0.2867 (1)	5.72 (4)
O(22)	0.3753 (2)	0.4787 (2)	0.3884 (2)	9.83 (6)

Table 2. Main interatomic distances (Å) and angles ($^\circ$)

The H_2PO_3 tetrahedron

P	O(11)	O(12)	O(13)	H(1)
O(11)	1.547 (1)	107.27 (8)	112.09 (8)	102.1 (9)
O(12)	2.447 (2)	1.491 (2)	115.58 (9)	110 (1)
O(13)	2.519 (2)	2.522 (2)	1.490 (2)	109 (1)
H(1)	2.21 (2)	2.28 (2)	2.27 (3)	1.29 (2)

P—P 4.1599 (7) P—O(11)—H(2) 113 (2)

The 2-amino-5-nitropyridinium cation

N(1)—C(1)	1.308 (3)	N(1)—C(1)—N(3)	118.5 (2)
N(3)—C(1)	1.349 (3)	N(1)—C(1)—C(6)	123.4 (2)
N(3)—C(3)	1.336 (3)	C(6)—C(1)—N(3)	118.0 (2)
C(3)—C(4)	1.352 (3)	C(1)—N(3)—C(3)	122.8 (2)
C(4)—C(5)	1.398 (3)	N(3)—C(3)—C(4)	119.5 (2)
C(5)—C(6)	1.346 (3)	C(3)—C(4)—C(5)	120.7 (2)
C(6)—C(1)	1.415 (3)	C(4)—C(5)—C(6)	119.0 (2)
C(4)—N(2)	1.443 (3)	C(5)—C(6)—C(1)	120.1 (2)
N(2)—O(21)	1.200 (3)	C(5)—C(4)—N(2)	120.5 (2)
N(2)—O(22)	1.212 (3)	C(3)—C(4)—N(2)	118.8 (2)
		C(4)—N(2)—O(21)	119.4 (2)
		C(4)—N(2)—O(22)	116.8 (2)
		O(21)—N(2)—O(22)	123.8 (2)

Table 3. Hydrogen-bond geometry ($\text{\AA}$, $^\circ$), least-squares plane referenced to the crystallographic axes and shifts of atoms from the plane ($\text{\AA}$)

Hydrogen bonds	O/N—H	H...O	O/N...O	O/N—H...O
O(11)—H(2)...O(13)	0.80 (3)	1.77 (3)	2.563 (2)	173 (2)
N(1)—H(7)...O(13)	0.89 (3)	1.89 (3)	2.769 (2)	171 (3)
N(1)—H(8)...O(12)	0.84 (3)	2.03 (3)	2.823 (2)	157 (2)
N(3)—H(3)...O(12)	0.90 (3)	1.75 (3)	2.655 (2)	177 (2)

Equation of the pyridine ring plane
 $-12.831(9)x + 0.369(9)y - 1.0(1)z = -5.190(7)$

Deviations of atoms used for defining the plane

C(1)	0.005 (2)	C(5)	-0.001 (2)
C(3)	-0.004 (2)	C(6)	-0.004 (2)
C(4)	0.005 (2)	N(3)	-0.002 (2)

Deviations of atoms excluded from the plane calculation

N(1)	0.016 (2)	N(2)	0.019 (2)
H(7)	0.17 (3)	O(21)	-0.101 (2)
H(8)	-0.04 (2)	O(22)	0.149 (3)

Crystals of the title compound were prepared by dissolving 2-amino-5-nitropyridine ($0.01\text{ M C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$) in an aqueous solution of phosphorous acid ($0.01\text{ M H}_3\text{PO}_3$) at 320 K. Slow evaporation at room temperature yields large prismatic crystals. The chemical formula has been established on the basis of the structural determination. The crystal structure was solved by direct methods using *MULTAN77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). H atoms were located by difference Fourier syntheses. Refinements were run using anisotropic full-matrix least squares for non-H atoms, isotropic for H atoms. The Enraf-Nonius (1977) *SDP* program operating on a MicroVAX II computer was used for all calculations. Molecular graphics were prepared using *ORTEP* (Johnson, 1965).

Lists of structure factors, anisotropic thermal parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 55758 (29 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF reference: PA1015]

References

- Altenburg, H. & Mootz, D. (1971). *Acta Cryst.* B27, 1982-1986.
 Bagieu-Beucher, M., Masse, R. & Tran Qui, D. (1991). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 606, 59-71.
 Colapietro, M., Domenicano, A., Marcianite, C. & Portalone, G. (1982). *Z. Naturforsch. Teil B*, 37, 1309-1311.
 Enraf-Nonius (1977). *Structure Determination Package*. Delft, The Netherlands.
 Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 Kratochvíl, B., Podlahová, J. & Hašek, J. (1983). *Acta Cryst.* C39, 326-328.
 Larbot, A., Durand, J. & Cot, L. (1984). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 508, 154-158.
 Loub, J. (1991). *Acta Cryst.* B47, 468-473.
 Main, P., Lessinger, L., Woolfson, M. M., Germain, G. & Declercq, J.-P. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.

Masse, R., Bagieu-Beucher, M., Pécaut, J., Levy, J. P. & Zyss, J. (1992). *Second French-Israeli Symposium on Nonlinear Optics*, Topic 3. 25-29 May 1992, Port-Barcarès, France.
 Masse, R. & Zyss, J. (1991). *Mol. Eng.* 1, 141-152.
 Tijani, N., Durand, J. & Cot, L. (1988). *Acta Cryst.* C44, 2048-2050.

Crystal Engineering and Structural Investigations of the 2-Amino-5-nitropyridinium Salts $C_5H_6N_3O_2^+.HSO_4^-$ and $C_5H_6N_3O_2^+.H_2AsO_4^-$

BY J. PECAUT, Y. LE FUR AND R. MASSE

Laboratoire de Cristallographie associé à l'Université Joseph Fourier, CNRS, BP 166,
38042 Grenoble CEDEX 09, France

(Received 28 August 1992; accepted 26 October 1992)

Abstract

The aim of studying the encapsulation of 2-amino-5-nitropyridinium cations in $(HSO_4^-)_n$ and $(H_2AsO_4^-)_n$ polymeric host matrices is to build acentric frameworks that are efficient for quadratic non-linear optical applications. Evidence is given for the role of inorganic polyanions in the formation of polar packings and this is discussed on the basis of X-ray crystal structure investigations. $C_5H_6N_3O_2^+.HSO_4^-$ is orthorhombic, $Pcab$, with $a = 29.617$ (9), $b = 13.185$ (3), $c = 9.013$ (2) Å, $Z = 16$; the crystal structure has been solved using direct methods and difference Fourier syntheses, with a reliability factor $R = 0.049$ for 2483 independent reflections. $C_5H_6N_3O_2^+.H_2AsO_4^-$ is orthorhombic, $Pna2_1$, $a = 25.777$ (5), $b = 6.333$ (2), $c = 5.814$ (4) Å, $Z = 4$; the crystal structure has been solved following the same route as employed for $C_5H_6N_3O_2^+.HSO_4^-$. The final R value is 0.040 for 1707 independent reflections.

Introduction

The chemical syntheses of the 2-amino-5-nitropyridinium monohydrogensulfate and dihydrogenarsenate illustrate a new approach in the design of non-linear optical crystals where the inorganic host matrices can play a predominant role in the building of the acentric packing of non-linear optical organic cations. Such a crystal engineering route combines the cohesion and flexibility of anionic inorganic lattices with the enhanced polarizability of organic entities. The advantages of this crystal engineering strategy are: (1) the anchorage of organic cations onto inorganic subnetworks through multiple and short hydrogen bonds providing the packing with the cohesion observed in ionic inorganic crystals; (2) a blue shift of the crystal transparency resulting from the less polarizable nature of the protonated 2-amino-5-nitropyridinium cation as compared to an

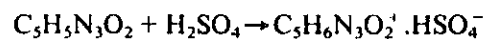
equivalent purely organic crystal (Dewar, 1950); (3) the building of acentric frameworks without using polarizable chiral entities: only the shielding effect from adequate inorganic polyanions favours the expected polar packing.

Among the nitroaniline derivatives, 2-amino-5-nitropyridine has been used as a model to be encapsulated in many anionic subnetworks (Table 1). Through several crystal structure determinations, we have observed that a shielding effect originating from anionic matrices is responsible for the acentric packing of 2-amino-5-nitropyridinium cations in such crystals. The crystal structures of these new 2-amino-5-nitropyridine salts were investigated with a view to identifying the precise location of non-linear optical cations with respect to the $(HSO_4^-)_n$ polymeric chain or $(H_2AsO_4^-)_n$ layered polyanion and hence providing evidence for a possible 'herringbone' arrangement of cations.

2-Amino-5-nitropyridinium monohydrogensulfate: $C_5H_6N_3O_2^+.HSO_4^-$ (2A5NPS)

Synthesis

2-Amino-5-nitropyridine (0.01 mol) was dissolved in 50 cm³ of an acidic solution containing 0.0354 mol H_2SO_4 ($d = 1.835$), heated to 333 K. A crystalline precipitate was formed. After filtration and dissolution in an excess of H_2SO_4 the solution was slowly evaporated at room temperature. Prismatic orthorhombic crystals up to $0.60 \times 0.80 \times 0.90$ mm in size were yielded. The chemical formula was found on the basis of crystal-structure determination.



Structural investigation

For data collection, a prismatic single crystal, with dimensions $0.47 \times 0.70 \times 0.78$ mm, was selected.

Table 1. Relationship between anionic steric hindrance and resulting polar packing

	(NO ₃) ⁻	(CuCl ₄) ²⁻	(COO) ₂	(Cr ₂ O ₇) ²⁻	(SO ₄) ²⁻	(HSO ₄) _n	(H ₂ PO ₄) _n	(C ₄ H ₄ O ₆) _n
SIIG powder test	—	—	—	+	—	—	+	—
Crystal symmetry	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	—	<i>P</i> 2 ₁ / <i>nh</i>	—	<i>P</i> cah	<i>P</i> na2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
Solved structure	Yes	Yes	No	Yes	No	Yes	Yes	Yes
Situation of 2ASNP ⁺ cations	Antiparallel ordering	One site has polar ordering	—	Polar packing with pseudo-inversion centres	—	Antiparallel ordering	Polar packing	Polar packing
Average volume of anionic unit (Å ³)	50	147	—	150	80	80	85	140
References	—	Bagieu-Beucher <i>et al.</i> (1991)	—	Pecaut & Masse (1993)	—	This work	Masse & Zyss (1991)	Zyss, Masse, Bagieu-Beucher & Levy (1992)

Table 2. Crystal data and experimental parameters for intensity data collection for 2ASNPS

Cell parameters (Å)	<i>a</i> = 29.617 (9), <i>b</i> = 13.185 (13), <i>c</i> = 9.013 (2)
<i>V</i> (Å ³), <i>M</i> , <i>Z</i>	3519 (3), 237.19 16
<i>D</i> , (Mg m ⁻³)	1.791
Space group	<i>P</i> cah
μ (Ag <i>K</i> α) (cm ⁻¹)	2.084
Apparatus	Philips PW 1100 diffractometer
Wavelength (Å)	Ag <i>K</i> α = 0.5608
Monochromator	Graphite plate
Scan mode	ω
θ range (°)	3–30
Scan width (°)	1.2
Scan speed (° s ⁻¹)	0.02
Number of collected reflections	3072
<i>hkl</i>	<i>h</i> _{max} = 37, <i>k</i> _{max} = 17, <i>l</i> _{max} = 11
Total background measuring time (s)	10
Reference reflections	860 and 026

Experimental conditions and crystal data used during the measurement of diffracted intensities are given in Table 2. Orthorhombic unit-cell parameters were refined by a least-squares method using the angular data of 21 reflections ($8.5 < \theta < 11^\circ$) measured with a four-circle diffractometer before data collection. Lorentz and polarization corrections were made. No absorption correction was applied. The structure was solved by direct methods (Main, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1977) and H atoms were located by difference Fourier syntheses. Full-matrix least-squares refinements were performed on *F*, with the weighting scheme $w = 4F^2/\sigma(I)^2 + (pF^2)^2$, $p = 0.01$. After the final refinement cycles with anisotropic thermal parameters for all atoms except H atoms, the final *R* value was 0.049 for 2483 independent reflections [reflections with $I_o < 3\sigma(I_o)$ were rejected; $wR = 0.041$]. The maximum and minimum peak heights in the final difference Fourier map were +0.40 and -0.47 e Å⁻³. All the calculations were carried out with the Enraf-Nonius *Structure Determination Package* (Enraf-Nonius, 1977) on a MicroVAX II computer. Scattering factors for neutral atoms and *f'*, *f''* were taken from *International Tables for X-ray Crystallography* (Cromer & Waber, 1977). The crystal structure representations were drawn using mainly *MOLDRAW* (Cense, 1989)

and *STRUPLO84* (Fischer, 1985) programs. Table 3 displays the atomic coordinates.*

Description

The crystal structure of 2ASNPS (Fig. 1) displays alternating polar and antiparallel corrugated layers. Each layer contains (HSO₄)_n polymeric files anchoring the 2-amino-5-nitropyridinium cations through short hydrogen bonds resulting in complete centrosymmetrical packing. The chains of sulfate anions are built up from HSO₄ units, the geometrical features of which are indicated in Table 4. Short hydrogen bonds [donor-acceptor = 2.573 (3) and 2.577 (3) Å] connect HSO₄ tetrahedral units to form infinite chains located at $\pm(a, b/4)$, $\pm(a/2, b/4)$, $\pm(a/4, b)$ and $\pm(a/4, b/2)$. Fig. 2 represents two chains lying in the *bc* plane. Three other parallel planes in the unit cell, at *a/2* and $\pm a/4$, contain (HSO₄)_n infinite chains. The distance between two adjacent sulfur atoms in a chain is S—S = 4.65 Å and between two coplanar chains S—S > *b/2* = 6.6 Å.

* Lists of structure factors, anisotropic thermal parameters and H-atom parameters have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 55834 (62 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF reference: PA0284]

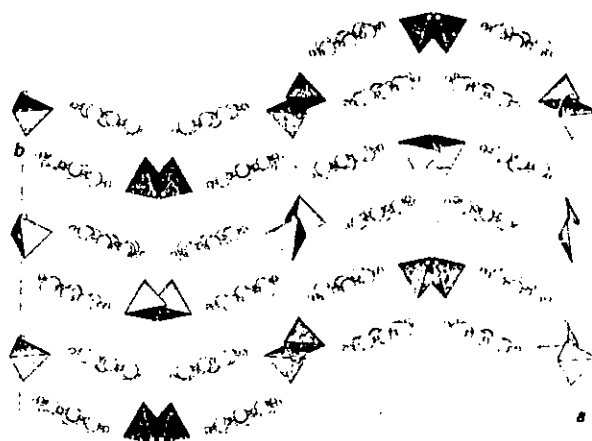


Fig. 1. Organic-inorganic corrugated layers in the 2-amino-5-nitropyridinium monohydrogensulfate structure.

Table 3. Atomic coordinates, B_{eq} ($\text{\AA}^2$) for non-H atoms and B_{iso} ($\text{\AA}^2$) for H atoms with e.s.d.'s in parentheses
$$B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq}, B_{iso}^*
S(1)	0.72995 (3)	0.06437 (7)	0.37618 (9)	2.47 (2)
O(11)	0.72500 (8)	-0.0360 (2)	0.3147 (2)	3.39 (6)
O(12)	0.68828 (7)	0.1053 (2)	0.4303 (3)	3.74 (6)
O(13)	0.76570 (7)	0.0689 (2)	0.4848 (3)	4.01 (6)
O(14)	0.7468 (1)	0.1349 (2)	0.2504 (3)	5.10 (6)
H(13)	0.742 (1)	0.114 (2)	0.169 (3)	5.2 (9)
S(2)	0.51131 (3)	-0.20777 (7)	-0.58281 (9)	2.72 (2)
O(21)	0.47992 (7)	-0.2160 (2)	-0.7062 (2)	3.79 (6)
O(22)	0.55676 (7)	-0.2283 (3)	-0.6236 (3)	5.92 (8)
O(23)	0.49573 (9)	-0.2946 (2)	-0.4803 (3)	4.46 (6)
O(24)	0.50597 (9)	-0.1147 (2)	-0.5029 (3)	4.84 (6)
H(14)	0.505 (1)	-0.290 (3)	-0.404 (3)	5.8 (9)*
C(11)	0.6600 (1)	-0.1922 (2)	-0.1414 (3)	2.43 (7)
C(12)	0.6160 (1)	-0.2228 (3)	0.0713 (4)	2.53 (7)
C(13)	0.6513 (1)	0.1880 (2)	0.1592 (3)	2.42 (7)
C(14)	0.6194 (1)	-0.2240 (3)	-0.0773 (4)	2.55 (7)
C(15)	0.6946 (1)	-0.1582 (3)	-0.0591 (4)	2.84 (7)
N(11)	0.6646 (1)	-0.1900 (2)	-0.3032 (3)	3.52 (7)
N(12)	0.64945 (9)	-0.1847 (2)	0.3049 (3)	3.56 (7)
N(13)	0.68926 (8)	-0.1551 (2)	0.0902 (3)	2.87 (6)
O(1)	0.63121 (9)	-0.2121 (2)	-0.3748 (2)	4.86 (7)
O(2)	0.70061 (9)	-0.1639 (2)	0.3569 (3)	4.98 (7)
H(1)	0.5951 (9)	-0.244 (2)	-0.135 (3)	3.3 (7)*
H(2)	0.5915 (8)	-0.238 (2)	0.107 (3)	2.1 (6)*
H(3)	0.6699 (9)	-0.161 (2)	0.344 (3)	2.5 (7)*
H(4)	0.7218 (8)	-0.138 (2)	-0.092 (3)	2.6 (7)*
H(5)	0.707 (1)	-0.126 (2)	0.139 (3)	4.1 (8)*
H(6)	0.624 (1)	-0.199 (2)	0.340 (3)	4.3 (8)*
C(21)	0.5969 (1)	0.0157 (2)	-0.3634 (3)	2.44 (7)
C(22)	0.6295 (1)	0.0575 (3)	-0.1285 (4)	2.67 (7)
C(23)	0.5894 (1)	0.0252 (2)	-0.0625 (3)	2.33 (7)
C(24)	0.5555 (1)	-0.0142 (3)	-0.1430 (4)	2.60 (7)
C(25)	0.6328 (1)	0.0519 (3)	-0.2786 (4)	2.59 (7)
N(21)	0.5980 (1)	0.0138 (2)	-0.5106 (3)	3.46 (7)
N(22)	0.55979 (8)	-0.0180 (2)	-0.2920 (3)	2.72 (6)
N(23)	0.58520 (9)	0.0282 (2)	0.0994 (3)	3.23 (7)
O(3)	0.54986 (8)	0.0007 (2)	0.1552 (3)	4.59 (7)
O(4)	0.61789 (9)	0.0586 (2)	0.1678 (3)	5.26 (7)
H(7)	0.656 (1)	0.083 (2)	-0.071 (4)	4.1 (8)*
H(8)	0.6575 (8)	0.073 (2)	-0.316 (3)	1.7 (6)*
H(9)	0.539 (1)	-0.044 (2)	-0.338 (3)	4.5 (8)*
H(10)	0.5286 (8)	-0.036 (2)	-0.103 (3)	2.5 (7)*
H(11)	0.622 (1)	0.040 (2)	-0.551 (4)	5.4 (9)*
H(12)	0.547 (1)	-0.002 (2)	-0.549 (4)	4.3 (8)*

Symmetry code in *Peab*: x, y, z; -x, -y, -z; -x, $\frac{1}{2}$ -y, $\frac{1}{2}$ +z; x, $\frac{1}{2}$ +y, $\frac{1}{2}$ -z; -x, $\frac{1}{2}$ +y, -z; $\frac{1}{2}$ +x, $\frac{1}{2}$ -y, z; $\frac{1}{2}$ +x, -y, $\frac{1}{2}$ -z; -x, y, $\frac{1}{2}$ +z.

Table 4. Main interatomic distances ($\text{\AA}$) and bond angles ($^\circ$) for 2A5NPS with e.s.d.'s in parentheses

First SO_4 tetrahedron in (HSO_4^-) anion				
S(1)	O(11)	O(12)	O(13)	O(14)
O(11)	1.443 (2)	2.396 (3)	2.391 (3)	2.415 (3)
O(12)	112.9 (1)	1.432 (2)	2.394 (3)	2.406 (3)
O(13)	111.9 (1)	112.7 (1)	1.444 (2)	2.353 (3)
O(14)	107.6 (1)	107.5 (2)	103.6 (2)	1.550 (3)
S(1)—O(14)—H(13) 114 (2)				
Second SO_4 tetrahedron in (HSO_4^-) anion				
S(2)	O(21)	O(22)	O(23)	O(24)
O(21)	1.454 (2)	2.400 (3)	2.332 (3)	2.396 (3)
O(22)	113.2 (1)	1.422 (2)	2.388 (3)	2.385 (4)
O(23)	102.2 (1)	107.3 (2)	1.542 (3)	2.400 (3)
O(24)	112.3 (2)	113.4 (2)	107.6 (1)	1.432 (3)
S(2)—O(23)—H(14) 113 (3)				

Table 4 (cont.)

First 2-amino-5-nitropyridinium cation site			
C(11)—C(14)	1.398 (4)	C(14)—C(11)—C(15)	121.9 (3)
C(11)—C(15)	1.341 (5)	C(14)—C(11)—N(11)	119.8 (3)
C(11)—N(11)	1.465 (4)	C(15)—C(11)—N(11)	118.3 (3)
C(12)—C(13)	1.390 (4)	C(13)—C(12)—C(14)	121.0 (3)
C(12)—C(14)	1.344 (5)	C(13)—C(12)—H(2)	122 (2)
C(12)—H(2)	0.81 (2)	C(14)—C(12)—H(2)	117 (2)
C(13)—N(12)	1.316 (4)	C(12)—C(13)—N(12)	123.2 (3)
C(13)—N(13)	1.355 (4)	C(12)—C(13)—N(13)	118.0 (3)
C(14)—H(1)	0.92 (3)	N(12)—C(13)—N(13)	118.9 (3)
C(15)—N(13)	1.355 (4)	C(11)—C(14)—C(12)	118.3 (3)
C(15)—H(4)	0.90 (2)	C(11)—C(14)—H(1)	122 (2)
N(11)—O(1)	1.216 (4)	C(12)—C(14)—H(1)	120 (2)
N(11)—O(2)	1.222 (4)	C(11)—C(15)—N(13)	118.1 (3)
C(12)—H(3)	0.77 (3)	C(11)—C(15)—H(4)	129 (3)
N(12)—H(6)	0.85 (3)	N(13)—C(15)—H(4)	115 (2)
N(13)—H(5)	0.78 (3)	C(11)—N(11)—O(1)	116.7 (3)
		C(11)—N(11)—O(2)	117.7 (3)
		O(1)—N(11)—O(2)	124.6 (3)
		C(13)—N(12)—H(3)	116 (2)
		C(13)—N(12)—H(6)	114 (2)
		H(3)—N(12)—H(6)	129 (3)
		C(13)—N(13)—C(15)	122.8 (3)
		C(13)—N(13)—H(5)	116 (2)
		C(15)—N(13)—H(5)	120 (2)

Second 2-amino-5-nitropyridinium cation site			
C(21)—C(25)	1.396 (4)	C(25)—C(21)—N(21)	122.3 (3)
C(21)—N(21)	1.327 (4)	C(25)—C(21)—N(22)	118.2 (3)
C(21)—N(22)	1.349 (4)	N(21)—C(21)—N(22)	119.5 (3)
C(22)—C(23)	1.396 (4)	C(23)—C(22)—C(25)	118.1 (3)
C(22)—C(25)	1.358 (4)	C(23)—C(22)—H(7)	123 (2)
C(22)—H(7)	1.00 (3)	C(25)—C(22)—H(7)	119 (2)
C(23)—C(24)	1.343 (4)	C(22)—C(23)—C(24)	121.6 (3)
C(23)—N(23)	1.465 (4)	C(22)—C(23)—N(23)	119.3 (3)
C(24)—N(22)	1.350 (4)	C(24)—C(23)—N(23)	119.0 (3)
C(24)—H(10)	0.92 (3)	C(23)—C(24)—N(22)	118.8 (3)
C(25)—H(8)	0.85 (2)	C(23)—C(24)—H(10)	124 (2)
N(21)—H(11)	0.88 (3)	N(22)—C(24)—H(10)	118 (2)
N(21)—H(12)	0.83 (3)	C(21)—C(25)—C(22)	120.6 (3)
N(22)—H(9)	0.82 (3)	C(21)—C(25)—H(8)	124 (2)
N(23)—O(3)	1.217 (4)	C(22)—C(25)—H(8)	116 (2)
N(23)—O(4)	1.217 (4)	C(21)—N(21)—H(11)	116 (2)
		C(21)—N(21)—H(12)	113 (2)
		H(11)—N(21)—H(12)	130 (3)
		C(21)—N(22)—C(24)	122.7 (3)
		C(21)—N(22)—H(9)	120 (2)
		C(24)—N(22)—H(9)	118 (2)
		C(23)—N(23)—O(3)	118.5 (3)
		C(23)—N(23)—O(4)	116.5 (3)
		O(3)—N(23)—O(4)	125.0 (3)

Hydrogen bonds

	O(N)—H	H—O	O(N)—O	O(N)—H—O
O(14)—H(13)—O(13)	0.80 (3)	1.77 (3)	2.573 (3)	177 (3)
O(23)—H(14)—O(21)	0.74 (3)	1.84 (3)	2.577 (3)	173 (4)
N(12)—H(3)—O(11)	0.77 (3)	2.33 (3)	2.976 (4)	142 (2)
N(12)—H(6)—O(22)	0.85 (3)	2.05 (3)	2.878 (4)	167 (3)
N(13)—H(5)—O(11)	0.78 (3)	2.05 (3)	2.771 (3)	154 (3)
N(21)—H(12)—O(24)	0.83 (3)	2.53 (3)	3.211 (4)	141 (3)
N(21)—H(11)—O(12)	0.88 (3)	2.14 (3)	2.980 (4)	159 (3)
N(22)—H(9)—O(24)	0.82 (3)	2.00 (3)	2.789 (4)	160 (3)

These distances agree with values currently observed in inorganic salts containing the same $(\text{HSO}_4^-)_n$ polyanion (4.77 and 6 $\text{\AA}$, respectively, in KHSO_4) (Cotton, Frenz & Hunter, 1975).

$(\text{HSO}_4^-)_n$ chains are surrounded by 2A5NP⁺ ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+$) ions *via* hydrogen bonds to form corrugated double layers (Fig. 1) located at $+b/4$ and $-b/4$. These double layers, related by a symmetry centre, are about 3.40 $\text{\AA}$ thick and separated by

3.25 Å. Each 2A5NP⁺ cation is anchored onto two sulfate ions belonging to two different chains through three hydrogen bonds (Figs. 3–5). Geometrical features of the 2A5NP⁺ cations described in Table 4 are similar to those observed in various 2-amino-5-nitropyridine salts (Masse & Zyss, 1991; Pecaut & Masse, 1993; Bagieu-Beucher, Masse & Tranqui, 1991). The pyridine-ring atoms are almost coplanar but the exocyclic atoms of the nitro group are significantly displaced from the mean plane. Twist angles between nitro groups and pyridine rings are 5.4 and 2.4°, respectively. The shortest distance between non-H atoms of two cationic rings belonging to independent double layers is C(14)—C(25) = 3.252 Å.

Compared to *p*-nitroaniline (*p*NA; Colapietro, Domenicano, Marciante & Portalone, 1982), the protonation of pyridine shortens all the conjugated bond lengths C—C, C—N and C—NH₂ [1.327 (4) and 1.316 (4) versus 1.355 (2) Å in *p*NA] in contrast to C—NO₂ distances [1.465 (4) and 1.465 (4) versus 1.434 (2) Å in *p*NA] which are slightly lengthened. Such bond-distance changes indicate an alteration in the intramolecular charge transfer, NH being an electron-acceptor group in competition with the electron-withdrawing NO₂ group. The presence of

the protonated N heteroatom in the aromatic ring is believed to account for the inclination of the molecular transition dipole moment with respect to the nitro-amino direction in the non-protonated molecule. This protonation modifies the transparency of the original molecule (yellow) and consequently shifts the crystal transparency limit towards blue wavelengths, as observed in 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenmonophosphate (Kotler, Hierle, Josse, Zyss & Masse, 1992). The 2A5NPS crystals are colourless. The (HSO₄[−])_n polymeric chains cannot efficiently screen the dipolar interactions of cationic entities resulting in a complete centrosymmetrical arrangement of framework; however, the nearly perfect orientation of organic cations following the *c* crystallographic direction observed in some layers (Fig. 3) suggests an increase in the thickness of the anionic wall favouring a non-centrosymmetrical packing. This strategy has been applied with the following crystal, using an (H₂AsO₄[−])_n polymeric host matrix.

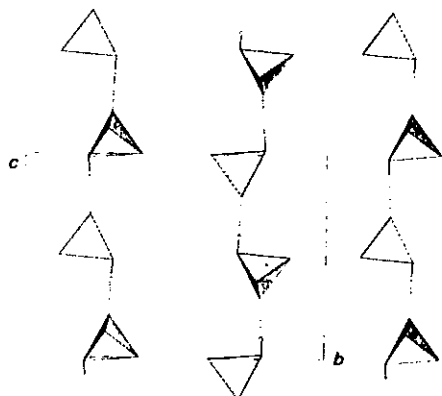


Fig. 2. (HSO₄)_n chains lying in the *bc* plane.

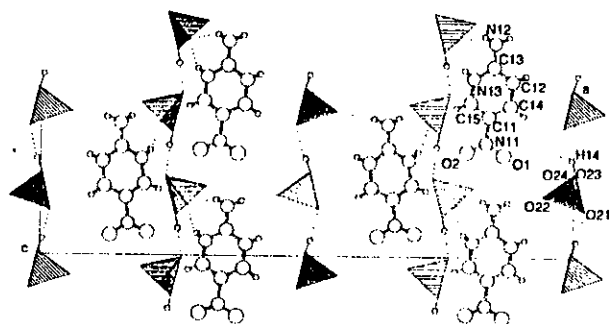


Fig. 3. Layer running at *b* = 1/4 showing a quasi-perfect polar alignment of 2-amino-5-nitropyridinium cations.

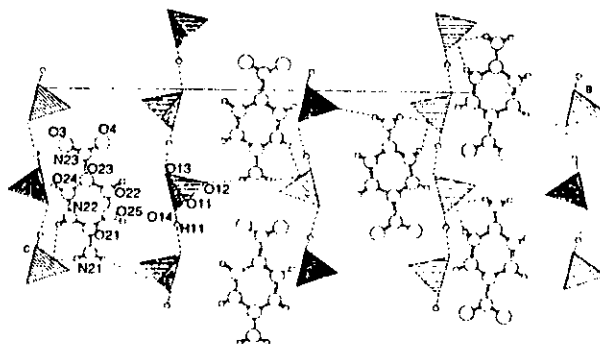


Fig. 4. Layer displaying an antiparallel arrangement of 2-amino-5-nitropyridinium cations.

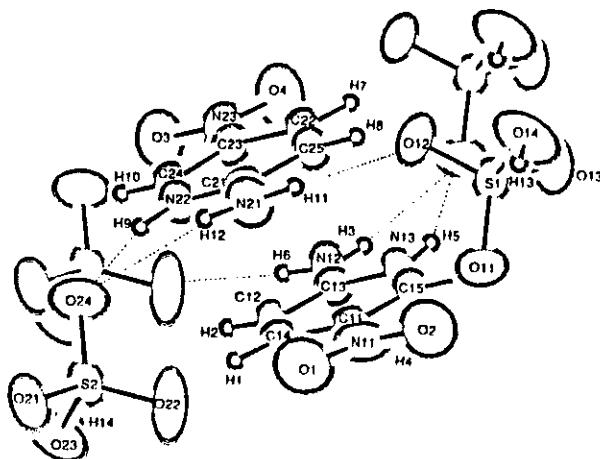
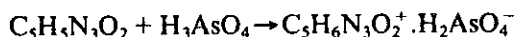


Fig. 5. Detailed connection of the 2-amino-5-nitropyridinium cations with the polymeric sulfate chains through ORTEP (Johnson, 1965) representation.

2-Amino-5-nitropyridinium dihydrogenmonoarsenate:
 $C_5H_6N_3O_2^+ \cdot H_2AsO_4^-$ (2A5NPDA_s)

Synthesis

0.01 mol of 2-amino-5-nitropyridine was dissolved in 30 cm³ of arsenic acid (1 mol dm⁻³) at 333 K. After cooling to room temperature, the solution was filtered to eliminate excess 2-amino-5-nitropyridine. A slow evaporation yielded parallelepiped crystals up to 10 × 2 × 1 mm in size. The crystals were dried on filter paper to absorb residual mother acid solution. The chemical formula was determined on the basis of X-ray crystal structure investigation.



Structural investigation

Crystal data and experimental conditions used during the measurement of diffracted intensities are given in Table 5. The investigation was carried out as for 2A5NPS. For data collection, a parallelepiped single crystal (0.24 × 0.42 × 0.80 mm) was selected. Orthorhombic unit-cell parameters were refined by a least-squares method from the angular setting of 24 reflections ($10 < \theta < 12^\circ$) measured with a four-circle diffractometer. A secondary-extinction coefficient was not refined. Full-matrix least-squares refinements were performed on F , using the weighting scheme $w = 4F^2/\sigma(I)^2 + (pF^2)^2$, $p = 0.01$. After the final refinement cycles with 1707 independent reflections, the final R value was 0.041, $wR = 0.040$. $I_\sigma < 3\sigma(I_\sigma)$ were rejected. Maximum shift/e.s.d. = 0.23. Maximum and minimum peak heights in the final difference Fourier map were +2.6 and $-1.2 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ because of arsenic residual electron density. The third peak heights of the maps are less than $0.6 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ and more than $-0.8 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Atomic coordinates are given in Table 6.*

Description

2A5NPDA_s is isostructural with 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenmonophosphate (2A5NP-DP) (Masse & Zyss, 1991). $(H_2AsO_4^-)_n$ layers sandwich the 2-amino-5-nitropyridinium cations (2A5NP⁺) ordered in a herringbone network (Figs. 6 and 7). The anionic subnetwork is cohesive through short hydrogen bonds [donor-acceptor distance = 2.549 (5) and 2.767 (5) Å] (Fig. 8). Such an anionic wall screens the dipole-dipole interactions between the 2A5NP⁺ cations better than $(HSO_4^-)_n$ chains in 2A5NPS, resulting in an acentric packing of the whole framework. The anchorage of cations onto the anionic layer through three hydrogen bonds (Table 7) makes the packing highly cohesive. From the point of view of polar crystal engineering the main

Table 5. Crystal data and experimental parameters for intensity data collection for 2A5NPDA_s

Cell parameters (Å)	$a = 25.777$ (5), $b = 6.333$ (2), $c = 5.814$ (4)
V (Å ³), M_r	949.2 (8), 280.9
Z	4
D_x (Mg m ⁻³)	1.966
Space group	$Pna2_1$
μ (Ag $K\alpha$) (cm ⁻¹)	20.14
Apparatus	Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer
Wavelength (Å)	Ag $K\alpha = 0.5608$
Monochromator	Graphite plate
Scan mode	ω
θ range (°)	2–30
Scan width (°)	1.2
Scan speed (° s ⁻¹)	0.033–0.11
Higher measuring time of a reflection (s)	36.4
hkl	$h_{\max} = 46$, $k_{\max} = 11$, $l_{\max} = 10$
Number of collected reflections	3347
Total background measuring time (s)	3.6–12.1
Reference reflections	414 and 444

Table 6. Atomic coordinates, B_{eq} (Å²) for non-H atoms and B_{iso} (Å²) for H atoms with e.s.d.'s in parentheses

	$B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j B_{ij} a_i a_j$			B_{eq}, B_{iso}^*
	x	y	z	
As	0.21167 (1)	0.13959 (6)	0.250	1.985 (5)
O(1)	0.2234 (1)	−0.1174 (4)	0.2719 (7)	2.65 (5)
O(2)	0.1937 (1)	0.2380 (7)	0.5137 (7)	3.41 (7)
O(3)	0.2676 (1)	0.2708 (8)	0.1911 (6)	4.79 (8)
O(4)	0.1641 (1)	0.1910 (5)	0.0689 (6)	2.79 (6)
C(1)	0.3816 (2)	0.1941 (7)	0.3737 (9)	2.35 (8)
C(2)	0.4141 (2)	0.0554 (6)	0.246 (2)	3.20 (8)
C(3)	0.4393 (2)	0.1246 (8)	0.0581 (1)	3.6 (1)
C(4)	0.4336 (2)	0.3340 (7)	0.9883 (9)	2.75 (9)
C(5)	0.4031 (2)	0.4690 (7)	0.1175 (9)	2.52 (8)
N(1)	0.3557 (2)	0.1313 (6)	0.5591 (9)	3.00 (8)
N(2)	0.4590 (2)	0.4146 (7)	0.7849 (9)	3.69 (9)
N(3)	0.3788 (1)	0.3974 (5)	0.3040 (6)	2.21 (7)
O(1N2)	0.4520 (1)	0.5987 (6)	0.7262 (8)	4.32 (8)
O(2N2)	0.4868 (2)	0.2907 (8)	0.6771 (8)	5.6 (1)
H(O2)	0.218 (2)	0.28 (1)	0.60 (1)	3 (1)*
H(O3)	0.271 (3)	0.32 (1)	0.05 (2)	5 (2)*
H(1N1)	0.348 (2)	−0.011 (7)	0.59 (1)	2 (1)*
H(2N1)	0.332 (2)	0.209 (8)	0.62 (1)	1 (1)*
H(N3)	0.362 (2)	0.492 (9)	0.35 (1)	3 (2)*
H(C2)	0.415 (2)	0.920 (7)	0.30 (1)	1 (1)*
H(C3)	0.462 (2)	0.036 (8)	0.96 (1)	2 (1)*
H(C5)	0.403 (2)	0.625 (8)	0.08 (1)	3 (2)*

* See deposition footnote.

structural feature of 2A5NPDA_s is the cation ordering in the herringbone structure. Similar arrangements have been observed in two other molecular analogues: 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine (COANP, $Pca2_1$) (Gunter, Bosshard, Sutter, Arend, Chapuis, Twieg & Dobrowski, 1987) and 2-adamantylamino-5-nitropyridine (AANP, $Pna2_1$) (Nicoud, 1988; Tomaru, Matsumoto, Kurihara, Suzuki, Ooba & Kaino, 1991). A detailed inspection of COANP, AANP and 2A5NPDA_s crystal structures, where similarities are already suggested by comparable cell parameters and equivalent space groups, indicates that the $(H_2AsO_4^-)_n$ polyanion plays the same pivotal role as the cyclooctyl and adamantyl bulky groups in the formation of polar

Table 7. Main interatomic distances (Å) and bond angles (°) for 2A5NPDA's with *e.s.d.*'s in parenthesesAsO₄ tetrahedron in (H₂AsO₄)⁻ anion

As	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	1.661 (3)	2.762 (5)	2.750 (5)	2.748 (4)
O(2)	109.6 (2)	1.719 (4)	2.681 (5)	2.713 (5)
O(3)	109.9 (2)	103.4 (2)	1.698 (4)	2.807 (5)
O(4)	112.2 (2)	107.3 (2)	114.0 (2)	1.649 (3)

As—O(3)—H(O3) 115 (5) As—O(2)—H(O2) 116 (4)

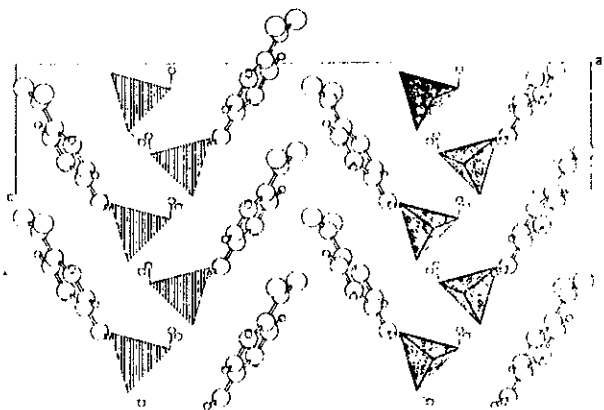
2-Amino-5-nitropyridinium cation site

C(1)—C(2)	1.423 (8)	N(3)—C(1)—C(2)	117.5 (5)
C(1)—N(3)	1.352 (6)	N(3)—C(1)—N(1)	120.1 (4)
C(1)—N(1)	1.329 (7)	C(2)—C(1)—N(1)	122.3 (5)
C(2)—C(3)	1.34 (1)	C(1)—C(2)—C(3)	120.5 (5)
C(2)—H(C2)	0.91 (4)	C(1)—C(2)—H(C2)	115 (3)
C(3)—C(4)	1.395 (7)	C(3)—C(2)—H(C2)	125 (3)
C(3)—H(C3)	0.98 (6)	C(2)—C(3)—C(4)	119.7 (5)
C(4)—C(5)	1.383 (7)	C(2)—C(3)—H(C3)	124 (4)
C(4)—N(2)	1.445 (7)	C(4)—C(3)—H(C3)	117 (4)
C(5)—N(3)	1.333 (6)	C(3)—C(4)—C(5)	119.3 (5)
C(5)—H(C5)	1.01 (5)	C(3)—C(4)—N(2)	121.8 (5)
N(3)—H(N3)	0.79 (6)	C(5)—C(4)—N(2)	118.9 (4)
N(1)—H(1N1)	0.94 (5)	C(4)—C(5)—N(3)	119.9 (4)
N(1)—H(2N1)	0.87 (5)	C(4)—C(5)—H(C5)	119 (4)
N(2)—O(1N2)	1.228 (6)	N(3)—C(5)—H(C5)	121 (4)
N(2)—O(2N2)	1.235 (7)	C(5)—N(3)—C(1)	122.9 (4)
		C(5)—N(3)—H(N3)	108 (5)
		C(1)—N(3)—H(N3)	129 (5)
		C(1)—N(1)—H(1N1)	123 (4)
		C(1)—N(1)—H(2N1)	121 (4)
		H(1N1)—N(1)—H(2N1)	109 (5)
		C(4)—N(2)—O(1N2)	119.8 (4)
		C(4)—N(2)—O(2N2)	117.0 (4)
		O(1N2)—N(2)—O(2N2)	123.2 (5)

Hydrogen bonds

	O(N)—H	H—O	O(N)—O	O(N)—H—O
O(2)—H(O2)···O(1)	0.85 (6)	1.92 (6)	2.768 (5)	175 (6)
O(3)—H(O3)···O(1)	0.85 (10)	1.7 (1)	2.549 (5)	174 (7)
N(1)—H(2N1)···O(1)	0.86 (5)	2.01 (5)	2.867 (5)	178 (4)
N(3)—H(N3)···O(4)	0.78 (6)	1.91 (7)	2.655 (5)	158 (7)
N(1)—H(1N1)···O(4)	0.94 (5)	1.92 (5)	2.835 (5)	165 (7)

structure. A second harmonic generation powder test (Kurtz & Perry, 1968) performed on 2A5NPDA's with a YAG:Nd³⁺ fundamental beam (1.06 μm) illumination is comparable to that of 2A5NPDP: the quadratic non-linear optical properties of 2A5NPDP

Fig. 6. Herringbone structure of 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenarsenate viewed along the *b* axis.

have been recently reported (Kotler *et al.*, 1992) with favourable phase-matching conditions for second harmonic generation in the $\lambda = 1 \mu\text{m}$ region. The non-linear optical properties of 2A5NPDA's will be further studied. The same remarks as developed for 2A5NPS can be applied to the geometry of the 2A5NP⁺ cation (Table 7): the shortening of all the conjugated bonds in the cation with respect to the original bonds in the molecule is connected to the increase of transparency range towards the visible and UV region.

Concluding remarks

The crystal structure of 2A5NPS displays layers in which the 2-amino-5-nitropyridinium cations are quasi-perfectly orientated along the [001] direction: such a situation could favour the electrooptic coefficient along this direction if all the framework were to be acentric! Evidence for an identical and perfect cationic arrangement has been given in the polar structure of the 2-amino-5-nitropyridinium L-monohydrogentartrate salt (Zyss, Masse, Bagieu-Beucher & Levy, 1992), emphasizing the role of the polymeric anion chain (dimension and charge) in efficiently screening the dipolar interactions between cations. 2A5NPDA's isostructural with 2A5NPDP also displays the shielding effect of an (H₂AsO₄)_n

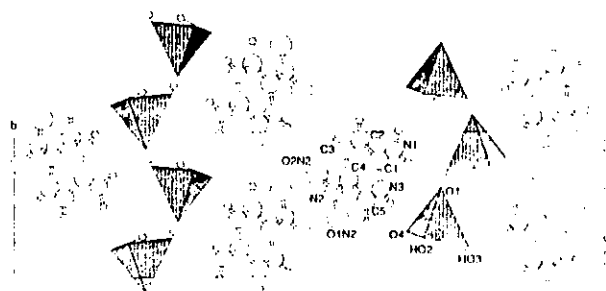
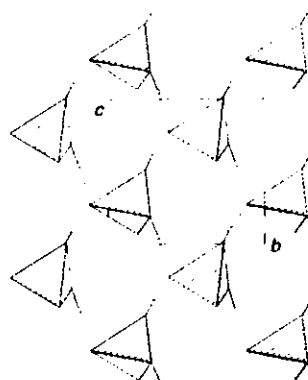


Fig. 7. Detailed hydrogen-bond scheme in 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenarsenate showing the connection between organic and inorganic networks.

Fig. 8. *bc* projection of the (H₂AsO₄)_n layered polyanion.

anionic layer in the formation of a herringbone cationic structure. In the design of crystals containing 2-amino-5-nitropyridinium polar arrangements, the parameters which govern the non-centrosymmetry are the dimensions and charge of associated counter-anions (Table 1) which are able to dilute the organic cations in the expected structure: large individual anions or chained or layered polymeric aggregates can be useful tools to induce acentric crystalline frameworks. Advantages of such organic salts compared to molecular salts include relatively easy crystal growth and crystal transparency.

We thank Drs J. Zyss and R. Hierle for the interest brought to this new NLO crystal engineering route and for SHG powder tests performed at Molecular Quantum Electronics Department, Laboratoire de Bagneux, CNET, 196 Avenue Henri Ravera, 92220 Bagneux, France. The authors acknowledge financial assistance from France-Telecom in supporting this work. X-ray data collection was performed thanks to the Enraf-Nonius Society.

References

- BAGHEU-BEUCHER, M., MASSE, R. & TRANQUI, D. (1991). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **606**, 59-71.
- CENSE, J. M. (1989). *Tetrahedron Comput. Methodol.* **2**(1), 65-71.
- COLAPIETRO, M., DOMENICANO, A., MARCIANTE, C. & PORTALONE, G. (1982). *Z. Naturforsch. Teil B*, **37**, 1309-1311.
- COTTON, A., FRENZ, B. A. & HUNTER, D. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 302-304.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*. Vol. IV, Table 2.2B. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- DEWAR, M. J. S. (1950). *J. Chem. Soc.* pp. 2329-2334.
- Enraf-Nonius (1977). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- FISCHER, R. X. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 258-262.
- GUNTER, P., BOSSIARD, C., SUTTER, K., AREND, H., CHAPIUS, G., TWIG, R. J. & DOBROWSKI, D. (1987). *Appl. Phys. Lett.* **50**(9), 486-488.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- KOTLER, Z., HIERLE, R., JOSSE, D., ZYSS, J. & MASSE, R. (1992). *J. Opt. Soc. Am.* **9**(4), 534-547.
- KURTZ, S. K. & PERRY, T. T. (1968). *J. Appl. Phys.* **39**, 3798-3813.
- MAIN, P., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MASSE, R. & ZYSS (1991). *J. Mol. Eng.* **1**, 141-151.
- NICOUD, J. F. (1988). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **156**, 257-268.
- PECAUT, J. & MASSE, R. (1993). *Acta Cryst.* **B49**, 277-282.
- TOMARU, S., MATSUMOTO, S., KURIHARA, T., SUZUKI, H., OORA, N. & KAINO, T. (1991). *Appl. Phys. Lett.* **58**(23), 2583-2585.
- ZYSS, J., MASSE, R., BAGHEU-BEUCHER, M. & LEVY, J. P. (1992). *Adv. Mater.* Submitted.

Design of Organic–Inorganic Polar Crystals for Quadratic Nonlinear Optics

RENE MASSE,¹ MURIEL BAGIEU-BEUCHER,¹ JACQUES PECAUT,¹ JEAN-PIERRE LEVY¹ and JOSEPH ZYSS²

¹*Laboratoire de Cristallographie associé à l'Université Joseph Fourier, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France;* ²*Département d'Electronique Quantique et Moléculaire, CNET, 196 Avenue Henri-Ravera, 92220 Bagneux, France*

Received 15 June 1992; accepted 1 October 1992

A new class of acentric crystals for quadratic nonlinear optical applications has been developed through a crystal engineering strategy which combines the cohesion and flexibility of inorganic host matrices with the enhanced polarizability of organic guest molecules. This approach is applied to the 2-amino-5-nitropyridine molecule under its cationic form encapsulated in various anionic subnetworks. The role of inorganic matrices is to induce a shielding effect which favours a polar ordering of cations. A compromise between dimension and charge of anion is decisive to reach an acentric framework. Inorganic layers or chain-like structures $(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$, $(\text{H}_2\text{AsO}_4)_n$ ensure adequate shielding effect: short hydrogen bonds maintain cohesion between phosphate and arsenate tetrahedra while anchoring organic guests. The 2-amino-5-nitropyridinium cations are partly or entirely ordered in 'herring bone' networks in many observed structures. Quasi-perfect dipole alignments have been shown in crystals built-up from L-monohydrogentartrate anionic organic polyaggregates.

Keywords: host-guest chemistry, polarstructure design, electro-optical materials

INTRODUCTION

Organic crystals built-up from nitroaniline and stilbene molecules packed in order to optimize the NLO tensorial coefficients are very attractive materials in terms of their nonlinear efficiency.¹ The major advantages associated with organic materials are their structural flexibility through organic chemical synthesis, and this may enhance the polarizability of organic entities and the chirality of grafted functional groups and so induce strictly acentric frameworks.² However, organic crystals are, in general, more fragile than inorganics owing to weaker intermolecular bonds which ensure the packing cohesion; often mechanisms of chemical degradation or physical origin may limit the practical utilization lifetime and crystal growth may be problematic in solution as well as in the melt. On the other hand, inorganic NLO crystals are chemically resistant, very transparent ($\lambda_{\text{cut-off}} = 200$ nm for BBO) and easier to grow, but their design is generally less predictive in terms of the ensuing optical properties than for organics in the absence of well-identified intermediate units of molecular nature. Numerous chemical syntheses and crystal structure investigations are then needed to discover a new efficient NLO crystal in view of the impossibility to obtain, at will, acentric frameworks. Nevertheless, recent exhaustive studies on KTP and analogues^{3,4} suggest new crystal engineering routes based on the use of $(\text{TiO}_6)_n$, $(\text{NbO}_6)_n$, $(\text{MoO}_6)_n$ transparent NLO inorganic polymeric entities. Following this approach the synthesis of $\text{K}_2(\text{NbO})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ points-out the possible design of NLO crystals with $(\text{NbO}_6)_n$ polymeric octahedral chains.⁵

Among the routes towards organic and inorganic NLO materials other crystalline engineering pathways resulting from the association of highly polarizable aromatic

cations (stilbazolium) with organic anions have been proposed. The importance of such organic salts in the context of quadratic NLO properties has been pointed out by Meredith⁶ and more recently by Marder *et al.*⁷ The purpose of this present crystal engineering strategy is to incorporate the 2-amino-5-nitropyridine (2A5NP), a typical NLO efficient molecule, in inorganic anionic host matrices capable of inducing acentric crystalline frameworks. The 2A5NP is water insoluble but can be easily dissolved in strong acidic solutions, leading to the protonated 2-amino-5-nitropyridinium cation (2A5NP⁺). Connection between 2A5NP⁺ with anionic entities can be ensured via short hydrogen bonds resulting in an increased cohesion of the cations in the crystalline framework. The protonation of the 2A5NP molecule modifies its polarizability, resulting in a more transparent cationic entity but less polarizable than the corresponding independent molecule, following Dewar's specifications.⁸ We describe hereafter a comprehensive structural approach encompassing the design of the 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenmonophosphate (2A5NPDP) crystal emerging at this stage from a variety of other crystal structure investigations.

ORDERING OF 2-AMINO-5-NITROPYRIDINIUM CATIONS IN STRUCTURES BUILT UP FROM BULKY ANIONS

2-amino-5-nitropyridinium nitrate (Figure 1). A detailed inspection of the crystal structure shows that two types of interactions occur in the packing of 2A5NP⁺ cations: an ionic interaction between NO₃⁻ and 2A5NP⁺ via multiple hydrogen bonds and a dipole-dipole interaction between two opposite 2A5NP⁺ ions with a separation of 3.35 Å between aromatic rings corresponding to the contact distance. The NO₃⁻ anion (Vol. NO₃⁻ = 50 Å³) does not provide sufficient steric hindrance to withdraw the 2A5NP⁺ cations from each other (Vol. 2A5NP⁺ = 147 Å³) and prevent their local centrosymmetrical arrangement.⁹

bis (2-amino-5-nitropyridinium) tetrachlorocuprate (Figure 2). The framework is built-up from CuCl₄²⁻ flattened tetrahedral anions and 2A5NP⁺. One cation site is distributed in the lower and upper half cell in a polar arrangement connected to three anions

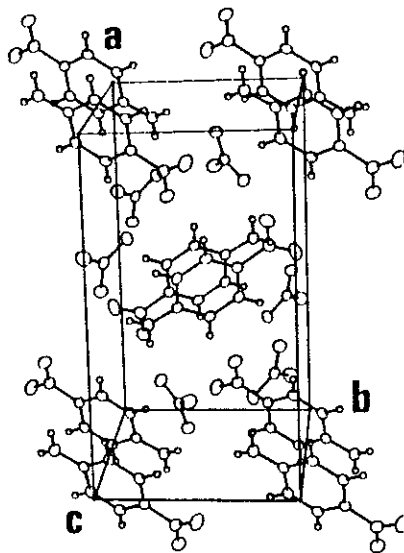


FIGURE 1 2-amino-5-nitropyridinium nitrate.

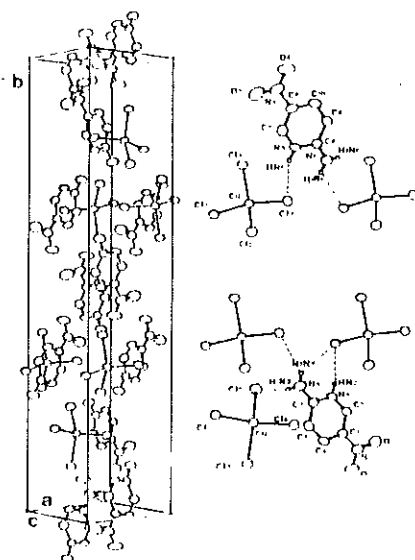


FIGURE 2 bis (2-amino-5-nitropyridinium) tetrachlorocuprate. Detailed hydrogen bond scheme around the cations.

ensuring a screening, as opposed to the second site where two anions only are connected to it as shown in Figure 2). The former situation prevents dipole-dipole interactions between cations and therefore, there is a local centrosymmetrical arrangement which is in contrast to the neighbourhood of the second cation site in which only two CuCl_4^{2-} are involved.¹⁰ The partial shielding effect induced by CuCl_4^{2-} , clearly shown in Figure 2, allows for a 'herring bone' ordering of a cation site. In this case, two cation sites are useful to balance the charge of the tetrachlorocuprate anion. An improved strategy to induce a complete acentric structure of the cation network consists of using analogue quasi-spherical anions MX_4 with similar or larger size but possessing only one negative charge, so as to avoid detrimental cation densification.

bis (2-amino-5-nitropyridinium) dichromate (Figure 3). The compromise between the charge and size of dichromate anion is not appropriate to ensure a complete acentric packing of 2A5NP^+ cations¹¹ although the anionic subnetwork is perfectly acentric. Pseudo-centres of symmetry are located between anions and act only on the two independent cation sites. The shielding effect is not efficient at the separation of dichromate entities. In view of reaching a complete acentric packing, this structure suggests decreasing the charge of the bulky counter anion so avoiding the cation densification, or using a polymeric anionic matrix which could optimize the shielding effect through the formation of a more compact anionic wall. This last strategy was applied to the synthesis of 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenmonophosphate (2A5NPDP) and dihydrogenmonoarsenate (2A5NPDA s).

ORDERING OF 2-AMINO-5-NITROPYRIDINIUM CATIONS IN POLYMERIC ANIONIC MATRICES

The choice of $(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$ polyanion to induce a shielding effect capable of preventing the dipole-dipole interactions between 2A5NP^+ cations and to favour their acentric packing is based on the chemical and structural properties of such polyaggregates.

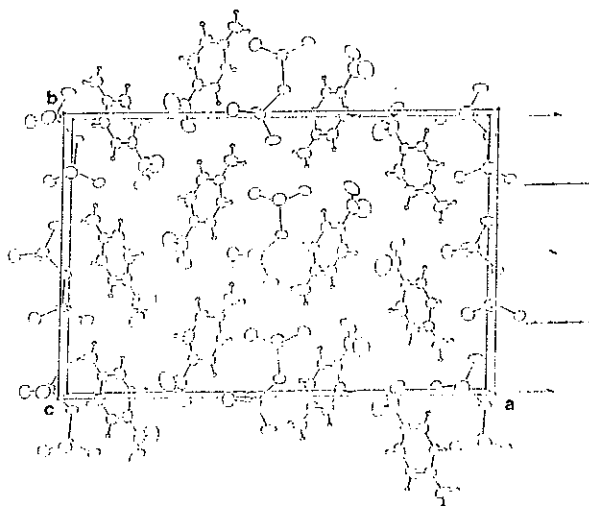


FIGURE 3 bis (2-amino-5-nitropyridinium) dichromate.

A short introduction to the structural chemistry of $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_n$ polyanionic assemblies is useful to justify our choice and display the flexibility of such polyanions. The chemical behaviour of $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_n$ can be compared to that of water clathrates (host lattices): its structural chemistry is illustrated by the following examples emphasizing three types of aggregation.

(1) $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_n$ three dimensional aggregation

Inorganic materials: LiH_2PO_4 ¹¹, NaH_2PO_4 ¹², KH_2PO_4 ¹³. Cations with short ionic radii like Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} ... induce three-dimensional aggregation of $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_n$. Organic materials: organic cations containing only hydrogen donor groups also induce three dimensional frameworks of phosphate chains. Examples are:

- (i) imidazolium dihydrogenmonophosphate:¹⁴ (b, c') projection of three-dimensional phosphate network in Figure 4.
- (ii) hydrazinium dihydrogenmonophosphate:¹⁵ (b, c) projection of a part of three-dimensional phosphate network (Figure 4).

(2) $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_n$ bidimensional aggregation

Inorganic materials: cations with larger ionic radii such as Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ba^{+2} ... induce bidimensional phosphate frameworks. Figure 5 displays a $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_n$ layer in TH_2PO_4 (see Reference 16). Organic materials: many types of $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_n$ two-dimensional layers have been observed, depending of the size of organic cations and the number of hydrogen donors and acceptors inherent to the linked functional groups.

- (i) Aminoguanidinium dihydrogenmonophosphate:¹⁷ (a, b) projection of $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_n$ layer (Figure 5).
- (ii) Glycinium dihydrogenmonophosphate:¹⁸ (b, c) projection of $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_n$ layer (Figure 5). The same layered arrangement is observed in BaH_2PO_4 orthorhombic form¹⁹ and in hydrazinium bis-dihydrogenmonophosphate.²⁰

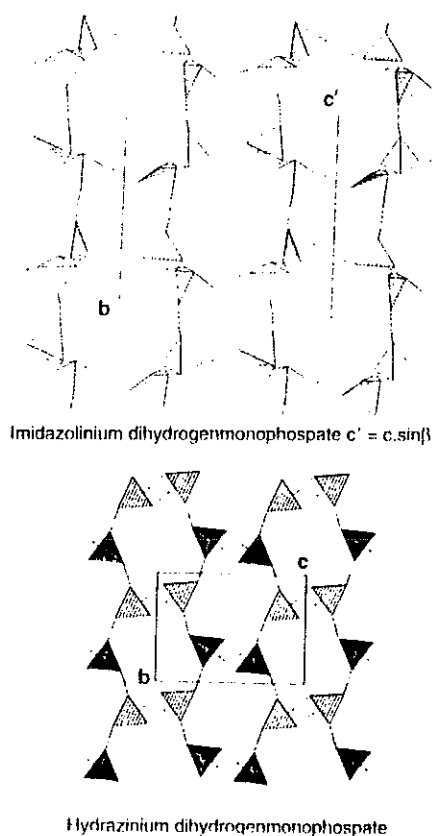


FIGURE 4 $(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ three-dimensional aggregates.

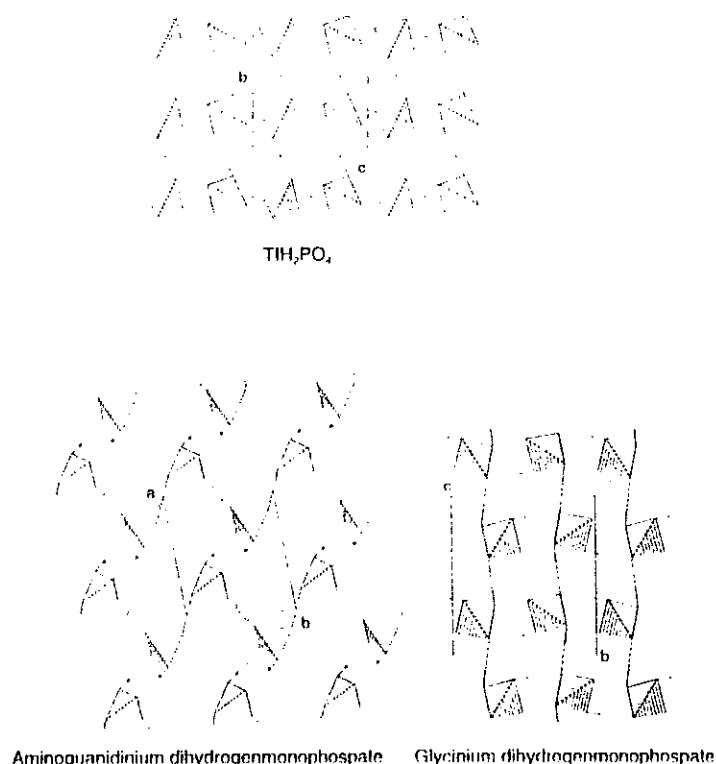
(3) $(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$ chained polyaggregates

- (i) $(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$ centrosymmetrical chains have been found in β -alaninium dihydrogenmonophosphate²¹ (Figure 6).
- (ii) $(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$ polar chains (2_1) are found in (+)-amphetamine dihydrogenmonophosphate²² (Figure 6).
- (iii) Opened polar chains (2_1) are observed in LAP, L-argininium dihydrogenmonophosphate monohydrate²¹ (Figure 6).

The previous examples displaying $(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$ frameworks point out the large variety, the flexibility and the cohesiveness (through short hydrogen bonds: $D-A = 2.49$ to $2.75 \text{ \AA}$) of such polyaggregates and indicate their ability to host organic cations.^{24,25} NLO organic entities may be anchored onto such frameworks through hydrogen bonds originating from their H donor functional groups, NH^+ , NH_2 , NH_3^+ , $\text{OH}\dots$

2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenmonophosphate (2A5NPDP)

The polar orientation of both cations and layered polymeric anions is clearly shown in Figure 7. The organic cations are ordered in a 'herring bone' structure as previously observed in tetrachlorocuprate and dichromate crystals. The 2A5NP^+ ions are

FIGURE 5 $(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$ layered aggregates.

anchored onto the phosphate layers by three hydrogen bonds.²⁶ The role of $(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$ polyanion in the determination of the crystal pattern can be shown from the comparison between the $(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$ polar subnetwork of 2A5NPDP and the centric one in glycinium dihydrogenmonophosphate.¹⁸ The two layers are equivalent from the sole point of view of their hydrogen bonding schemes. In 2A5NPDP, the $(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$ subnetwork is probably oriented under strong dipolar interactions originating from 2A5NP⁺ as opposed to glycinium dihydrogenmonophosphate (from glycinium). The main structural feature of the 2A5NPDP is the cation ordering in 'herring bone' framework. Similar arrangements have been described in two other molecular analogues: 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine³⁰ (COANP, Pca2₁) and 2-adamantylamino-5-nitropyridine^{30,31} (AANP, Pna2₁). A detailed inspection of COANP, AANP and 2A5NPDP crystal structures where similarities are suggested by comparable cell parameters and equivalent space groups indicates that the $(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$ polyanion plays the same pivotal role as the cyclooctyl and adamantyl bulky groups in the formation of a polar structure. Quadratic NLO properties of 2A5NPDP have been recently reported³² with interesting angularly quasi non-critical phase-matching configurations and a d_{33} coefficient of 12 pm V⁻¹ at 1.34 μm (3 along the twofold crystalline axis). The interesting values of d coefficients, as measured by Maker fringe experiments, are nevertheless significantly lower than predicted by the oriented gas model where intermolecular interactions are being neglected, except for Lorentz-Lorenz local field corrections. It is believed that the protonation at N heteroatom site, although favourable to the extension of the crystal transparency window to the blue, is somewhat detrimental to the molecular hyperpolarizability.

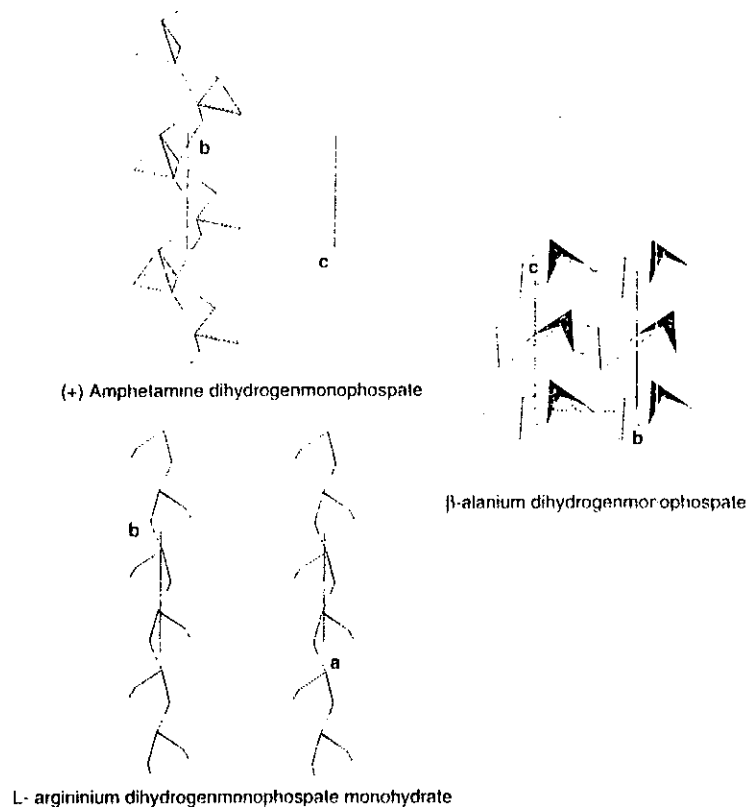
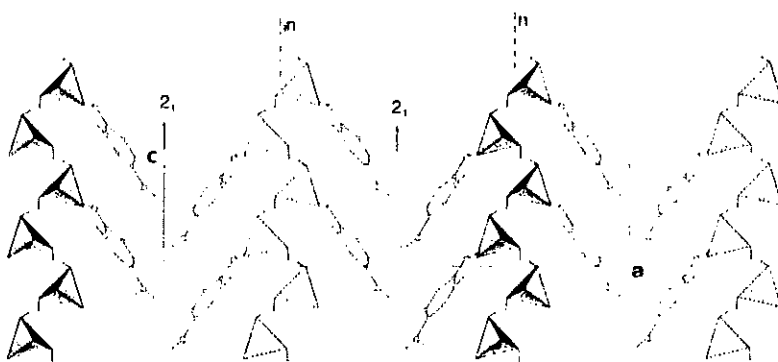
FIGURE 6 $(\text{H}_2\text{PO}_4)_\infty$ chained aggregates.

FIGURE 7 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenmonophosphate layered structure. Herring bone network of organic cations.

Analogues of 2A5NPDP

- (1) 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenmonoarsenate (2A5NPDA_s), isomorphous with 2A5NPDP has been prepared and investigated²⁹; $a = 25.777(6)$, $b = 6.333(2)$, $c = 5.814(2)$ Å, $\text{Pna}2_1$.

- (2) Solid solutions containing $(\text{H}_2\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4)_n$ polyanion have been prepared and crystals of $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2^+$, $\text{H}_2\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4$ with $0 < x < 1$ are under investigation. Optical properties related to refractive index variation and magnitude of NLO macroscopic susceptibilities are expected to depend on structural modifications induced by P/As composition.
- (3) Crystals of 2-amino-5-nitroanilinium dihydrogenmonophosphate (2A5NADP) have been prepared and appear to be water sensitive. A structural investigation, depending on crystal stability, will be undertaken. $a = 4.743(2)$, $b = 17.82(5)$, $c = 6.205(3)$ Å, $\beta = 104.31(5)^\circ$, Pn. SHG powder test performed on 2A5NADP with a YAG : Nd³⁺ fundamental beam (1.06 µm) illumination is higher than that of previous 2A5NPDP. Its instability makes it irrelevant for NLO applications but its existence and packing justifies our NLO crystal engineering route using $(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$ host matrices.

2-amino-5-nitropyridinium monohydrogensulfate

The packing of 2-amino-5-nitropyridinium cations is centric in this crystal.²⁷ The $(\text{HSO}_4)_n$ polymeric chains cannot screen the interactions of 2A5NP⁺ entities which result in an antiparallel arrangement similar to that observed in nitrate compound. An interesting structural feature is revealed in the half structure displayed in Figure 8: a nearly perfect orientation of organic cations following [001] crystallographic direction resulting from a multiple hydrogen bond connectivity. This ideal alignment for quadratic nonlinear optical properties will again be shown in the following crystal.

2-amino-5-nitropyridinium L-monohydrogentartrate (2A5NPLT)

The design of 2A5NPLT does not rely on inorganic bulky anions or polyanions so as to induce acentric frameworks but is based on organic polymeric aggregates.

In fact, the property of L-C₄H₄O₆ monohydrogentartrate anions to form helical chained polyaggregates able to surround and completely screen large organic cations made them very attractive as a host matrix. Short hydrogen bonds are present in such aggregates endowing them with a strong cohesion. The encapsulation of an octupolar polarizable cation, namely guanidinium, in a L-monohydrogentartrate

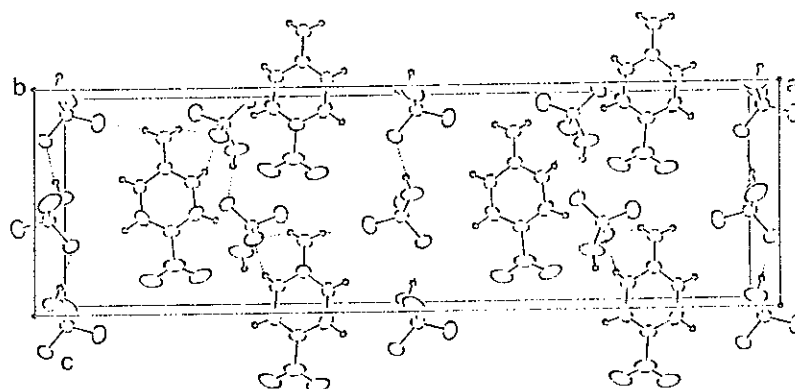


FIGURE 8 2-amino-5-nitropyridinium monohydrogensulfate. Only acentric half framework is drawn, showing a perfect alignment of 2A5NP⁺. The hydrogen bond pattern is indicated.

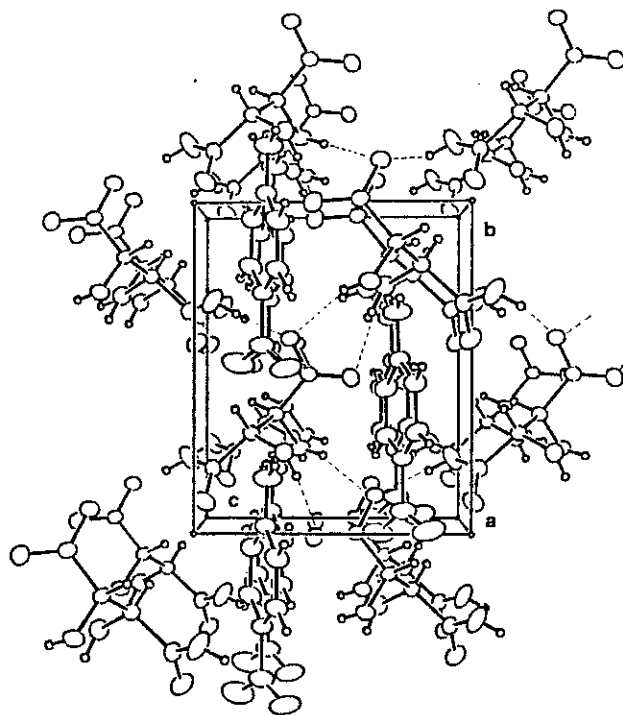


FIGURE 9 2-amino-5-nitropyridinium 1- monohydrogentartrate. A polar cationic network ideally oriented along the screw axis 2_1 .

anionic subnetwork revealed the formation of a bidimensional channel structure¹⁶ and showed an interest in incorporating 2-amino-5-nitropyridinium in such a matrix. The crystal structure of 2A5NP1.T (Figure 9) displays infinite bidimensional layers built-up from short hydrogen bonds ($D \cdot A = 2.484$ to 2.849 Å). The stacking of anionic layers induces the formation of channels parallel to the *a* direction.²⁸ The 2A5NP⁺ cations are sandwiched between these layers spreading through (100) planes in a polar alignment. The angle between the molecular axis ($O_2N-C \cdots C-NH_2$) and the polar axis *b* (2_1) has a value of 4° showing a nearly perfect alignment of 2A5NP⁺ ions along the *b* axis. This parallel geometry would seem at first sight to favour the electro-optic coefficient along the twofold axis, as electro-optic phenomena do not require birefringence-based phase-matching schemes. The powder test harmonic signal is, however, high (of the order of the previous 2A5NP1DP), thus strongly suggesting that phase-matching is available at 1.06 μm fundamental wavelength. The presence of the protonated nitrogen heteroatom in the aromatic cycle is believed to account for the inclination of molecular transition dipole moment with respect to the twofold *b* axis, away from the nitro-amino direction. This may bring the 'optical' structure of 2A5NP1.T closer to that of an optimal crystalline structure³⁰ for birefringence phase-matching coefficients.

CONCLUSION

Compared with the traditional engineering route of nonlinear optical organic crystals this approach indicates three main advantages.

- (1) Acentric frameworks are obtained without calling on polarizable chiral entities, while the shielding effect from adequate inorganic bulky anions or polyanions favours the expected polar packing (Tables 1, 2).
- (2) A blue shift of the crystal transparency results in the less polarizable nature of the protonated 2-amino-5-nitropyridinium cation as compared with an equivalent purely organic crystal, associated with the weak absorption of inorganic host matrices in the same spectral range. $\lambda_{\text{onset}} = 420$ nm has been observed in 2A5NPDP crystal.³²
- (3) Crystal growth is easier for salts than for molecular crystals: the nonlinear optical cationic entities are strongly anchored onto the anionic inorganic frameworks through short hydrogen bonds awarded to the packing the cohesiveness observed in ionic inorganic crystals. The building of such crystals is less sensitive to stacking faults than molecular crystals.

The encapsulation of the 2-amino-5-nitropyridinium in inorganic or organic polyanionic host matrices suggests that the present crystal engineering strategy may

TABLE 1
Effect of size and charge of bulky anions and polyanions on the polar ordering of 2-amino-5-nitropyridinium cations

Anion	(NO ₃) ⁻	(CuCl ₄) ⁻	(COO) ⁻	(CrO ₄) ⁻	(SO ₄) ⁻	(HSO ₄) ₂	(H ₂ PO ₄) ₂	(C ₆ H ₅ O ₂) ₂
SHG powder test				+			+	+
crystal symmetry	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c		P2 ₁ /nb		Pcab	Pna2 ₁	P2 ₁
solved structure	yes	yes	no	yes	no	yes	yes	yes
situation of 2A5NP ⁺ cations	antiparallel ordering	one site has a polar ordering		polar packing with pseudo-inversion centres		antiparallel ordering	polar ordering	polar ordering
average volume of anionic unit in Å ³	50	147		150	80	80	85	140
references	9	9		10		27	26	28

TABLE 2
Cell parameters of investigated crystal structures containing 2-amino-5-nitropyridinium cations

Crystal	group	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β angle (°)
C ₇ H ₆ N ₂ O ₂ ·NO ₃	P2 ₁ /n	13.672(3)	7.762(1)	7.577(1)	101.45(5)
(C ₇ H ₆ N ₂ O ₂) ₂ ·CuCl ₄	P2 ₁ /c	7.701(3)	31.99(5)	7.107(3)	92.65(5)
(C ₇ H ₆ N ₂ O ₂) ₂ ·CrO ₄	P2 ₁ /nb	22.454(6)	15.129(2)	5.189(2)	
C ₇ H ₆ N ₂ O ₂ ·H ₂ PO ₄	Pna2 ₁	25.645(8)	6.228(2)	5.675(2)	
C ₇ H ₆ N ₂ O ₂ ·HSO ₄	Pcab	29.617(9)	13.185(3)	9.013(2)	
C ₇ H ₆ N ₂ O ₂ ·1/2 C ₆ H ₅ O ₂	P2 ₁	8.248(2)	9.109(7)	7.611(2)	96.5(5)

be extended to the very efficient nonlinear organic molecules, thus possibly easing potential crystal growth problems. Ionic or zwitterionic forms of such molecules connected to inorganic networks through multiple and short hydrogen bonds should provide a favourable route towards the growth of large single crystals. The relatively easy crystal growth of such well-known crystals as KDP, ferroelectric TAAP,³¹ LAP...³² with the almost untapped potential of organic nonlinear molecules should lead to a new generation of highly nonlinear and practically exploitable materials.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to Drs R. Hierle and D. Josse for SHG powder tests performed at Departement d'Electronique Quantique et Moléculaire, CNET, Bagneux, France.

REFERENCES

1. D. S. Chemla and J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (Academic Press, 1987).
2. J. F. Nicoud and R. J. Twieg, *J. Chem. Phys.*, **81**, 227 (1984).
3. J. D. Bierlein and H. Vanherzeele, *J. Opt. Soc. Am.*, **B(6)**, 4, 622 (1989).
4. G. D. Stucky, M. L. F. Philipps and T. F. Gier, *Chem. Mat.*, **1(5)**, 492 (1989).
5. M. P. Crosnier, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Pilfard and M. Tournoux, *Ferroelectrics*, **124**, 61 (1991).
6. G. R. Meredith, *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials* ACS Symposium Series, 233, American Chemical Society, **2**, 27 (1983).
7. S. R. Marder, J. W. Perry and W. P. Schaefer, *Science*, **245**, 627 (1989).
8. M. Dewar, *J. Chem. Soc.*, 2329 (1950).
9. M. Bagieu-Benchet, R. Masse and D. Tranqui, *Z. anorg. und allg. Chem.*, **606**, 59 (1991).
10. J. Pecaut and R. Masse, *Acta Cryst.*, **B49**, 277 (1993).
11. M. Catti and G. Ivaldi, *Zeit. für Kristallogr.*, **146**, 215 (1977).
12. M. Catti and G. Ferraris, *Acta Cryst.*, **B30**, 1 (1974).
13. G. E. Bacon and R. Pease, *Proc. Roy. Soc.*, **A220**, 397 (1953), **230**, 359 (1955).
14. R. H. Blessing, *Acta Cryst.*, **B42**, 613 (1986).
15. P. G. Jönsson and R. Liminga, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 1729 (1971).
16. R. J. Nelmes and R. N. P. Choudhary, *Solid State Comm.*, **38**, 321 (1981).
17. J. M. Adams, *Acta Cryst.*, **B33**, 1513 (1977).
18. M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif and J. C. Guitel, *Acta Cryst.*, **C44**, 99 (1988).
19. B. Preslesnik, R. Herack, M. Curic and I. Kristanovic, *Acta Cryst.*, **B34**, 76 (1978).
20. A. Kvik, P. G. Jönsson and R. Liminga, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 1087 (1972).
21. M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif and J. C. Guitel, *Acta Cryst.*, **C44**, 1968 (1988).
22. H. Hebert, *Acta Cryst.*, **B34**, 611 (1978).
23. W. Saenger and K. G. Wagner, *Acta Cryst.*, **B28**, 2237 (1972).
24. R. Masse and A. Durif, *Zeit. für Kristallogr.*, **190**, 19 (1990).
25. C. B. Ackroy, P. B. Hitchcock, B. D. Moyle and K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **23**, 1856 (1989).
26. R. Masse and J. Zyss, *Molecular Engineering*, **1**, 141 (1991).
27. J. Pecaut and Y. Le Fur, submitted to *Z. für anorg. und allg. Chem.* (1992).
28. J. Zyss, R. Masse, M. Bagieu-Benchet and J. P. Levy, *Advanced Materials*, **5(2)**, 120 (1993).
29. P. Günter, C. Bosshard, K. Sutter, H. Arend, G. Chapuis, R. J. Twieg and D. Dobrowski, *Appl. Phys. Lett.*, **50(9)**, 486 (1987).
30. J. F. Nicoud, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.*, **156**, 257 (1988).
31. S. Tomaru, S. Matsumoto, T. Kurihara, H. Suzuki, N. Ooba and T. Kaino, *Appl. Phys. Lett.*, **58(23)**, 2583 (1991).
32. Z. Kotler, R. Hierle, D. Josse, J. Zyss and R. Masse, *J. Opt. Soc. Am.*, **B(9)**, 534 (1992).
33. Y. F. Nicolau, *Ferroelectrics*, **52**, 281 (1984).
34. D. Eimerl, S. Velsko, I. Davis, F. Wang, G. Loiacono and G. Kennedy, *IEEE J. of Quantum Electron.*, **25(2)**, 179 (1989).
35. J. Zyss, J. Pecaut, J. P. Levy and R. Masse, *Acta Cryst.*, **B49**, 334 (1993).
36. J. Zyss and J. L. Oudar, *Phys. Rev.*, **A26(4)**, 2028 (1982).

Structural Evidence in 2-Amino-5-nitropyridinium Halides (Cl^- , Br^-) of Herringbone Motifs Favourable to Efficient Quadratic Non-linear Optical Properties

J. Pécaut, J. P. Lévy and R. Masse*

Laboratoire de Cristallographie, associé à l'Université Joseph Fourier, C.N.R.S., B.P. 166, 38042 Grenoble Cedex 09, France

2-Amino-5-nitropyridinium halides have been synthesized and their crystal structures determined. The structures of acentric phases reveal networks of non-linear chromophores arranged in herringbone motifs. Their second-harmonic generation responses vary in magnitude between that of 3-methyl-4-nitropyridine *N*-oxide and 2-methyl-2,4-dinitrophenyl aminopropanoate molecular compounds. Chained anions screen favourably the interactions between the non-linear cations in acentric phases, while the reverse situation is observed in the centric phase of 2-amino-5-nitropyridinium bromide built up with open pseudo-hexagonal anionic layers.

Keywords: Herringbone framework; Non-linear optical material; Crystal structure

Recently,¹ a molecular engineering strategy has been developed which aims at building very cohesive acentric crystalline structures for non-linear optics based on the encapsulation of organic chromophores as the 2-amino-5-nitropyridine in inorganic host matrices. Short and multiple hydrogen-bonded networks observed in all these new structures provide the crystalline materials with improved thermal, chemical and mechanical stabilities compared with those observed in molecular compounds built up with the same chromophore. The main empirical, and easily verified, parameter guiding the choice of inorganic host matrices able to induce acentric crystalline packings, is the dimension-to-charge ratio of associated anionic entity. Weakly charged large anions are favourable to acentric arrangements of non-linear chromophores; the shielding effect of the anions prevents mutual dipolar interactions between the 2-amino-5-nitropyridinium cations which can be arranged easily in centrosymmetric patterns. The design of acentric crystals containing 2-amino-5-nitropyridinium (2A5NP^+) cations was directed by the choice of anions^{2–5} able to build up thick anionic walls such as $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_n$, $(\text{H}_2\text{AsO}_4^-)_n$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_6^-)_n$ and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. A remarkable structural property observed in many of the crystal structures of these materials is the arrangement of 2A5NP^+ cations in herringbone motifs connected to anionic layers. The packing patterns of nitroaniline derivatives often show bidimensional zigzag molecular aggregates as described by Panunto *et al.*⁶ The three-dimensional packings of these aggregates can result in a final acentric framework if a chiral or bulky group is grafted onto the amine. Hence, many non-linear optical molecular crystals containing herringbone motifs have been designed from 2-amino-5-nitropyridine, for example 2-adamantylamino-5-nitropyridine ($\text{Pna}2_1$) (AANP),^{7,8} 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine ($\text{Pca}2_1$) (COANP),^{9,10} 2-[(*S*)-(phenylethyl)amino]-5-nitropyridine ($\text{P}2_1$) (MBANP),^{11–13} (4-nitro-2-pyridyl)-(*S*)-phenylalaninol ($\text{P}2_1$) (NPPA).^{14,15} The inorganic anions in 2-amino-5-nitropyridinium salts play the same role in the formation of acentric herringbone patterns as the bulky groups in 2-amino-5-pyridine derivative molecular crystals.

Following the development of an engineering route of acentric crystals based on the use of anionic polyaggregates, we have explored the possible formation of layers structures with halides (Cl , Br , I) as counter anions. The formation of very simple polar structures containing herringbone motifs of 2-amino-5-nitropyridinium cations was surprising, as was the

second-harmonic generation efficiency of such crystals.¹⁶ Chemical syntheses were carried out and crystal structures obtained for the 2-amino-5-nitropyridinium halides, in relation with the expected quadratic non-linear optical properties.

Experimental

Crystals of 2-amino-5-nitropyridinium chloride were prepared by dissolving 0.005 mol of purified 2-amino-5-nitropyridine (2A5NP) in an acetone–water solution ($3:20 \text{ cm}^3$) containing 0.005 mol HCl at 40°C . At room temperature, uncombined 2A5NP is separated. Slow evaporation of the filtered solution yields well defined pale-yellow crystals up to $7 \times 8 \times 3 \text{ mm}^3$. The same route is followed for the preparation of 2-amino-5-nitropyridinium bromide and iodide crystals. Parallelepiped yellow crystals of $0.8 \times 0.8 \times 0.5 \text{ mm}^3$ average size were grown easily. Some difficulties arose when the crystallization of 2-amino-5-nitropyridinium bromide solutions occurred. Two phases in coexistence during evaporation were separated successively, the first was acentric $\text{P}2_1$ and the other centric $\text{P}2_1/a$. The precise conditions of crystallization of each phase have yet to be determined. The reversibility of the acentric–centric phase transformation of 2-amino-5-nitropyridinium bromide at room temperature will be the subject of further studies. However, many good-quality crystals of each phase were obtained easily. The chemical formulae of the four halides were established *via* crystal structure investigations. The cell parameters and space groups given in Table 1 were determined by traditional X-ray methods of film and four-circle diffractometer data. The $\text{P}2_1$ space group of 2-amino-5-nitropyridinium chloride and bromide was confirmed by both the last reliability factor (Table 2) and positive second-harmonic generation powder tests from an $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ laser fundamental beam ($1.06 \mu\text{m}$). Crystal structures were solved by direct methods using a Multan 77 program¹⁷ and difference Fourier syntheses. Full-matrix least-squares refinements were performed on F_o using a unit weighting scheme. Scattering factors for neutral atoms and f' , f'' were taken from International Table for X-ray Crystallography.¹⁸ The Enraf–Nonius SDP program¹⁹ operating on a micro-Vax II computer was applied for all calculations. Structures were drawn using a Molview program.²⁰

Table 1 Cell parameters of 2-amino-5-nitropyridinium halides

formula	space group	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	β /degrees	<i>V</i> /Å ³
C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ Cl ⁻	<i>P</i> 2 ₁	9.956(5)	7.737(2)	4.813(1)	95.86(6)	368.8(2)
C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ Br ⁻	<i>P</i> 2 ₁	10.076(3)	7.805(3)	4.949(1)	95.74(2)	387.2(2)
C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ Br ⁻	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>	12.686(2)	7.8193(9)	7.8465(9)	91.14(1)	778.2(3)
C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ I ⁻	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>	13.143(9)	8.114(3)	7.745(3)	91.03(5)	825.8(1)

Table 2 Crystal data, intensity measurements and structural refinement parameters

	C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ Cl ⁻
formula wt	175.58
diffractometer	Philips PW1100
radiation, monochr.	Ag-K α , graphite
scan mode	ω scan
data collection limits	$3 \leq \theta \leq 35$, $-20 \leq h \leq 20$, $0 \leq k \leq 15$, $0 \leq l \leq 9$
number of reflections	total = 2714, independent = 1153, with $I \geq 3\sigma(I) = 992$
number of variables, <i>R</i> , <i>R</i> _w	123, 0.037, 0.037
ρ in final ΔF synthesis ($e^-/\text{\AA}^3$)	$\rho_{\text{max}} = 0.25$, $\rho_{\text{min}} = -0.17$
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _x /g cm ⁻³	1.580
<i>F</i> (000)	180
<i>T</i> /K	293
crystal size/mm	0.2 × 0.2 × 0.2
μ/cm^{-1}	2.497
	C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ Br ⁻
formula wt	220.03
diffractometer	CAD4 Nonius
radiation, monochr.	Ag-K α , graphite
scan mode	ω scan
data collection limits	$3 \leq \theta \leq 30$, $-18 \leq h \leq 18$, $0 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 8$
number of reflections	total = 2657, independent = 1277, with $I \geq 3\sigma(I) = 1225$
number of variables, <i>R</i> , <i>R</i> _w	123, 0.032, 0.038
ρ in final ΔF synthesis ($e^-/\text{\AA}^3$)	$\rho_{\text{max}} = 0.52$, $\rho_{\text{min}} = -0.77$
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _x /g cm ⁻³	1.887
<i>F</i> (000)	216
<i>T</i> /K	293
crystal size/mm	0.3 × 0.5 × 0.5
μ/cm^{-1}	29.91
	C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺ Br ⁻
formula wt	220.03
diffractometer	CAD4 Nonius
radiation, monochr.	Ag-K α , graphite
scan mode	ω scan
data collection limits	$2 \leq \theta \leq 30$, $-22 \leq h \leq 22$, $0 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 14$
number of reflections	total = 5149, independent = 1208, with $I \geq 3\sigma(I) = 1181$
number of variables, <i>R</i> , <i>R</i> _w	124, 0.035, 0.038
ρ in final ΔF synthesis ($e^-/\text{\AA}^3$)	$\rho_{\text{max}} = 0.55$, $\rho_{\text{min}} = -0.59$
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _x /g cm ⁻³	1.879
<i>F</i> (000)	432
<i>T</i> /K	293
crystal size/mm	0.3 × 0.8 × 0.8
μ/cm^{-1}	29.76

Results

2-Amino-5-nitropyridinium Chloride and Bromide

The crystal structures of both phases 2A5NP⁺Cl and 2A5NP⁺Br are isotypic. The chains of chloride (or bromide) anions located at $c=0.5$, are running along the polar axis *b* (Fig. 1 and 2). The 2-amino-5-nitropyridinium cations (2A5NP⁺) are anchored onto the chloride (or bromide) anions through a multiple-hydrogen-bond network ensuring the formation of anion-cation bidimensional layers parallel to the (*b*, *c*) plane

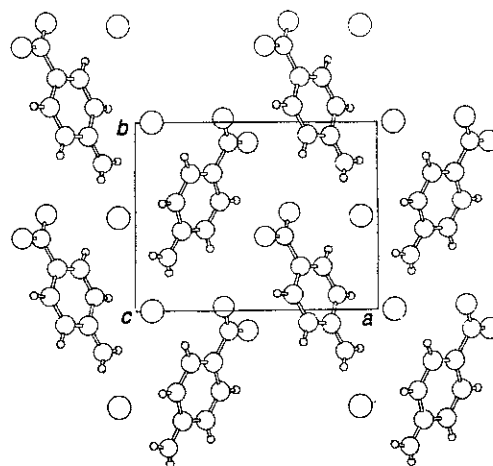


Fig. 1 Chained chloride (or bromide) anions inducing herringbone motifs of non-linear chromophores in *P*2₁ structures. Hydrogen bonds ensuring the packing cohesion indicated in dotted lines

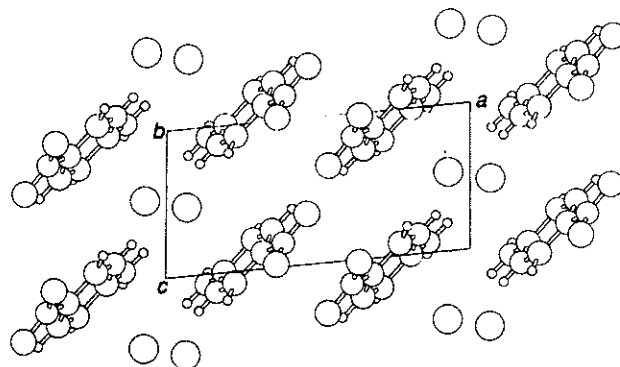


Fig. 2 Anchorage of the 2A5NP⁺ cations onto two anionic chains in *P*2₁ structure

as evidenced in Fig. 1 and 2. Each cation is connected with two anion chains. The cohesion following the third dimension (*a*) is made by C(1)—H(1)—...O(2) hydrogen bonding (Table 5). The limits of hydrogen interactions have been estimated on the basis of ionic radii of chloride and bromide²¹ and van der Waals radii of hydrogen and oxygen atoms²² where $r_{\text{Cl}^-} = 1.81$ Å; $r_{\text{Br}^-} = 1.96$ Å; $r_{\text{H}} = 1$ Å; $r_{\text{O}} = 1.54$ Å. The distances involved in hydrogen bonding are then given by $d(\text{H—O}) \leq 2.54$ Å; $d(\text{H—Cl}) \leq 2.81$ Å; $d(\text{H—Br}) \leq 2.96$ Å.

In the packing of non-linear chromophores (2A5NP⁺ or 2A5NP), similarities and differences occur between the structures of halogenides 2A5NP⁺Cl, 2A5NP⁺Br and molecular derivatives such as COANP, AANP, MBANP, NPPA. The main analogy appears through the structural organization of non-linear chromophores in herringbone motifs showing a slipped conformation favourable to large second-order optical non-linearities as established by Di Bella *et al.*²³ The differences observed in the packings are twofold (i) The cohesion of molecular crystals is ensured by one or two intermolecular hydrogen bonds and van der Waals interactions, inducing

Table 3 Positional parameters. $B_{eq}/\text{\AA}^2$ for non-hydrogen atoms and $B_{iso}/\text{\AA}^2$ for hydrogen atoms refined isotropically. Estimated standard deviations in parentheses^a

atom	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
2-amino-5-nitropyridinium chloride ($P2_1$)				
Cl	0.06887(8)	0.0000	0.5357(2)	3.37(1)
C(1)	0.3057(3)	0.5815(5)	0.7460(6)	2.95(6)
C(2)	0.2884	0.4324(5)	0.7962(6)	3.10(6)
C(3)	0.1926(3)	0.4274(5)	0.9988(6)	2.83(5)
C(5)	0.2284(3)	0.7288(5)	1.0799(6)	2.81(5)
C(6)	0.3211(3)	0.7313(5)	0.8915(6)	2.62(5)
N(1)	0.1677(2)	0.5782(4)	1.1287(5)	2.83(5)
N(2)	0.1337(3)	0.2860(5)	1.0693(7)	3.95(6)
N(3)	0.3870(3)	0.8936(4)	0.8397(7)	3.75(6)
O(1)	0.3649(3)	1.0200(4)	0.9803(6)	4.77(6)
O(2)	0.4644(3)	0.8941(5)	0.6569(6)	6.28(7)
H(1)	0.416(4)	0.588(6)	0.615(8)	2.0(9)
H(2)	0.308(3)	0.332(5)	0.725(7)	1.3(8)
H(4)	0.111(3)	0.572(5)	1.247(7)	1.2(8)
H(5)	0.205(3)	0.819(5)	1.192(7)	1.2(8)
H(6)	0.073(5)	0.297(7)	1.19(1)	5(1)
H(7)	0.139(3)	0.203(5)	0.990(7)	1.1(7)
2-amino-5-nitropyridinium bromide ($P2_1$)				
Br	0.07212(4)	0.00	0.53308(9)	3.112(6)
C(1)	0.6465(5)	0.0897(8)	0.261(1)	3.08(9)
C(2)	0.7092(5)	-0.0575(7)	0.210(1)	2.99(9)
C(3)	0.8022(5)	-0.0615(7)	0.008(1)	2.60(8)
C(5)	0.7625(5)	0.2356(7)	-0.073(1)	2.85(8)
C(6)	0.6713(5)	0.2384(7)	0.112(1)	2.73(8)
N(1)	0.8239(4)	0.0881(6)	-0.1202(8)	2.86(7)
N(2)	0.8614(6)	-0.2005(7)	-0.062(1)	3.9(1)
N(3)	0.6063(5)	0.3966(7)	0.166(1)	3.64(9)
O(1)	0.6278(4)	0.5233(7)	0.029(1)	4.7(1)
O(2)	0.5298(6)	0.3989(8)	0.342(1)	6.4(1)
H(1)	0.592(7)	0.12(1)	0.41(2)	3(2)
H(2)	0.692(7)	-0.17(1)	0.28(2)	3(2)
H(4)	0.888(7)	0.09(1)	-0.21(1)	3(2)
H(5)	0.809(7)	0.30(1)	-0.11(1)	2(1)
H(6)	0.926(6)	-0.20(1)	-0.18(1)	2(1)
H(7)	0.863(7)	-0.29(1)	-0.01(1)	2(1)
2-amino-5-nitropyridinium bromide ($P2_1/a$)				
Br	0.66832(4)	0.05853(7)	0.44185(8)	4.125(9)
C(1)	0.5252(4)	0.5744(6)	0.6908(6)	2.86(9)
C(2)	0.5730(4)	0.4201(7)	0.7450(6)	3.3(1)
C(3)	0.5162(4)	0.3020(6)	0.8290(7)	3.4(1)
C(5)	0.4091(4)	0.3333(6)	0.8581(6)	2.72(9)
C(6)	0.3621(4)	0.4776(6)	0.8001(6)	2.99(9)
N(1)	0.4212(3)	0.5943(5)	0.7194(5)	3.06(8)
N(2)	0.5765(4)	0.6926(6)	0.6123(6)	4.0(1)
N(3)	0.3469(3)	0.2143	0.9569(6)	3.64(9)
O(1)	0.2539(3)	0.2425(6)	0.9715(6)	5.5(1)
O(2)	0.3922(4)	0.0949(6)	1.0222(6)	6.1(1)
H(1)	0.398(4)	0.677(6)	0.689(6)	1(1)
H(2)	0.643(4)	0.396(7)	0.720(6)	2(1)
H(3)	0.538(4)	0.214(6)	0.857(6)	1(1)
H(4)	0.292(3)	0.505(6)	0.807(6)	1(1)
H(5)	0.634(4)	0.690(7)	0.595(6)	2(1)
H(6)	0.548(4)	0.788(7)	0.584(7)	2(1)

$$^a B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$$

weakness in the packing and, consequently preferential directions of crystal growth. Ionic crystals such as 2A5NPCI, 2A5NPBr, 2A5NPDP² and 2A5NPLT⁴ exhibit multiple and short hydrogen-bond networks ensuring a strong three-dimensional cohesion in which the anisotropic arrangement of chromophores does not impose a privileged direction of growth. Furthermore, ionic crystals have a well defined isotropic morphology which is an important quality for crystal growth and further mechanical treatments. (ii) One of the parameters to be taken into account when an imperfectly optimized situation of chromophores in the structure occurs, e.g. that estimated by the angle between the intramolecular

Table 4 Main interatomic distances and bond angles with estimated standard deviations in the 2-amino-5-nitropyridinium cation of the chloride compound

bond	distance/ $\text{\AA}$	bonds	angle/degrees
C(1)—C(2)	1.343(5)	C(6)—C(1)—C(2)	119.7(3)
C(1)—H(1)	0.95(4)	C(6)—C(1)—H(1)	119(3)
C(2)—H(2)	0.88(4)	C(2)—C(1)—H(1)	122(3)
C(2)—C(3)	1.432(5)	C(1)—C(2)—C(3)	119.9(3)
C(3)—N(2)	1.303(5)	C(1)—C(2)—H(2)	124(2)
C(3)—N(1)	1.358(5)	C(3)—C(2)—H(2)	116(2)
N(1)—C(5)	1.344(5)	N(2)—C(3)—N(1)	119.9(3)
N(1)—H(4)	0.84(3)	N(2)—C(3)—C(2)	123.3(3)
C(5)—C(6)	1.359(5)	N(1)—C(3)—C(2)	117.1(3)
C(5)—H(5)	0.93(4)	C(5)—N(1)—C(3)	123.9(3)
C(6)—C(1)	1.401(5)	C(5)—N(1)—H(4)	120.9(3)
C(6)—N(3)	1.450(5)	C(3)—N(1)—H(4)	115(3)
N(3)—O(1)	1.222(5)	C(3)—N(2)—H(6)	117(4)
N(3)—O(2)	1.228(5)	C(3)—N(2)—H(7)	122(3)
N(2)—H(6)	0.87(5)	H(6)—N(2)—H(7)	120(5)
N(2)—H(7)	0.75(4)	C(6)—C(5)—N(1)	118.5(3)
		C(6)—C(5)—H(5)	128(2)
		N(1)—C(5)—H(5)	114(2)
		C(1)—C(6)—C(5)	120.9(3)
		C(1)—C(6)—N(3)	120.6(3)
		C(5)—C(6)—N(3)	118.5(3)
		C(6)—N(3)—O(1)	119.2(3)
		C(6)—N(3)—O(2)	117.0(3)
		O(1)—N(3)—O(2)	123.8(4)

charge-transfer direction and the polar axis,²⁴ is the density of chromophores per unit volume of matter. The NLO polarization is proportional to the number of anharmonic oscillators per unit volume (i.e. the number of chromophores of 2A5NP). Hence, if the average volume of the 2A5NP⁺ or 2A5NP entity, defined by its molecular volume, calculated from numerous centric and acentric structures in which it is involved, is estimated as $V_{2A5NP} = ca. 146.6 \text{ \AA}^3$, the ratio $\tau = Z \times V_{2A5NP} / V_{cell}$ indicates the proportion of the unit volume which is occupied by the oscillators. We have calculated: 43.9% (COANP), 42.2% (AANP), 42.4% (NPPA), 47.6% (MBANP), 53.9% (NPP),²⁵ 64.7% (2A5NPDP),² 75.7% (2A5NPBr) and 79.5% (2A5NPCI). The remarkable value of 2A5NPCI could explain its highly efficient second-harmonic generation.

The short Cl—Cl distance [4.1070(3) Å] along the chloride ionic chain and the long N(2)—N(2) distance [4.705(5) Å] indicate a shielding effect from the anionic chain, already observed in many acentric structures containing 2A5NP⁺ cations. When N—N distances (N of NH₂) decrease to 4 Å the corresponding structure is centric or pseudo-centric as in bis(2-amino-5-nitropyridinium) dichromate⁵ (3.896 Å); the reverse situation results in acentric structures such as 2A5NPDP,² 2A5NPDA,³ 2A5NPCI and 2A5NPBr.

High second-harmonic signals at 530 nm, based on the Kurtz and Perry powder test,²⁶ resulting from a YAG:Nd³⁺ fundamental beam at 1.06 µm have been detected for 2A5NPCI and 2A5NPBr. Their magnitudes are estimated to be of the same order as that of the 2-methyl-2,4-dinitrophenyl aminopropanoate²⁷ and 3-methyl-4-nitropyridine-N-oxide,²⁸ respectively. These observations are in agreement with the previous on the high density of oscillators per unit volume in such structures where the orientation of chromophores is not completely optimized in the symmetry point group 2, following Zyss and Oudar.²⁴ Crystal growth of large single crystals of 2A5NPCI and their non-linear optical properties are under investigation.

Table 5 Hydrogen bonds ensuring the connection between cation-anion and cation-cation networks

	D—H/Å	H---A/Å	D---A/Å	D—H---A (degrees)
2-amino-5-nitropyridinium chloride ($P2_1$)				
N(1)—H(4)---Cl	0.84(3)	2.23(3)	3.050(3)	163(3)
N(2)—H(6)---Cl	0.87(5)	2.58(5)	3.263(3)	148(5)
N(2)—H(7)---Cl	0.75(4)	2.73(4)	3.401(3)	151(3)
C(5)—H(5)---Cl	0.93(4)	2.64(4)	3.528(3)	160(3)
C(1)—H(1)---O(2)	0.95(3)	2.39(4)	3.560(4)	138(3)
2-amino-5-nitropyridinium bromide ($P2_1$)				
C(5)—H(5)---Br	0.71(7)	2.97(7)	3.599(5)	148(7)
N(1)—H(4)---Br	0.81(7)	2.46(7)	3.246(4)	164(7)
N(2)—H(6)---Br	0.91(7)	2.67(7)	3.436(6)	141(7)
N(2)—H(6)---Br	0.91(7)	2.90(8)	3.417(6)	118(6)
N(2)—H(7)---Br	0.83(8)	2.78(7)	2.527(6)	151(6)
C(1)—H(1)---O(2)	1.00(8)	2.50(8)	3.153(8)	122(6)
2-amino-5-nitropyridinium bromide ($P2_1/a$)				
N(1)—H(1)---Br	0.75(5)	2.45(5)	3.194(4)	173(4)
N(2)—H(5)---Br	0.745(5)	2.73(8)	3.446(5)	161(5)
N(2)—H(6)---Br	0.83(6)	2.85(5)	3.352(4)	121(4)

2-Amino-5-nitropyridinium Bromide (Centric Phase)

A layer of bromide anions is sandwiched between a double sheet of 2-amino-5-nitropyridinium cations parallel to the (*a,b*) plane (Fig. 3). In contrast to the chained bromide anions observed in the acentric phase of 2A5NPBr ($P2_1$), this structure displays corrugated layers of bromide anions which are a distortion of a hexagonal anion network (Fig. 4). Two main Br—Br distances define the hexagonal tiling: 4.4794(8) and 4.5098(8) Å. Such a hexagonal network cannot screen the dipole-dipole interactions of cations which approach N(2)—

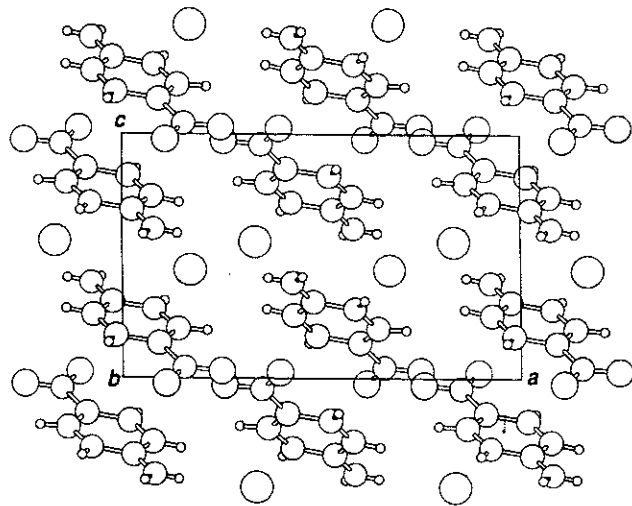
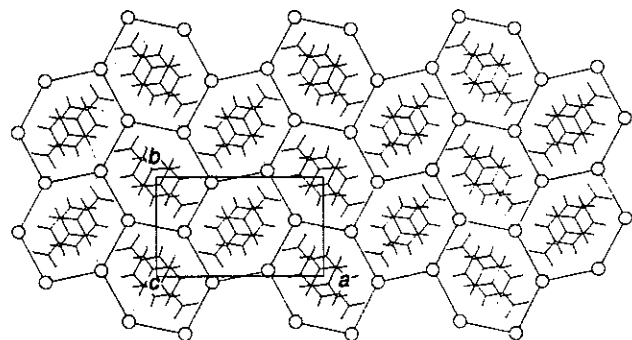
N(2)=4.019(6) Å in a natural centric opposition, compared with distances of Br—Br=4.1655(2) Å and N(2)—N(2)=4.802(8) Å in the acentric phase. Each 2A5NP⁺ cation is connected to the pseudo-hexagonal bromide layers by three short hydrogen bonds. No effective hydrogen bond is established between sandwiched bromide layers (Fig. 4); the cohesion along the *c* direction is ensured by van der Waals bonds. The 2A5NPBr acentric phase appears slightly more compact than the centric phase.†

Conclusions

These structural determinations show the wealth of a crystal engineering strategy already developed with molecular compounds including the 2-amino-5-nitropyridine as a basic non-linear chromophore, and extended to ionic materials in which the host inorganic matrix induces simultaneous non-centrosymmetry and strong cohesion of packing. In fact, the molecular derivatives of 2-amino-5-nitropyridine display zigzag or herringbone patterns following the number of hydrogen donor groups able to form one or several hydrogen bonds. In ionic derivatives, the 2-amino-5-nitropyridinium cations are always anchored onto anionic matrices by three strong hydrogen bonds which tilt the NH₂—NO₂ axis towards the anionic network in such a way that half herringbone motifs are formed. Furthermore, the building of non-centrosymmetric frameworks is observed when complete herringbone motifs can be formed. Advantages expected from this crystal engineering route are mainly a blue shift of crystal transparency resulting from the less polarizable nature of the 2A5NP⁺ cation compared with the 2A5NP molecule, associated with a quasi-isotropic crystal growth which reflects the role played by the strong three-dimensional hydrogen-bond network.

The non-centrosymmetric halogenides of 2-amino-5-nitropyridinium are non-linear crystals engineered with simple inorganic host matrices favouring a high density of non-linear chromophores in the cell. In addition, the packing authorizes the phase matching as indicated by the highly efficient second harmonic generation.

We are very grateful to Dr. J. Zyss and Dr. R. Hierle for the interest brought to this NLO crystal engineering route, for SHG powder tests performed at the Département d'élec-

**Fig. 3** Layer structure of the 2A5NPBr centric phase**Fig. 4** Pseudo-hexagonal anionic network sandwiched by sheets of cations in 2A5NPBr centric phase

† Supplementary data available from the Cambridge Crystallographic Data Centre: see Information for Authors *J. Mater. Chem.*, 1993, Issue 1 or 7.

tronique quantique et moléculaire, C.N.E.T., B.P. 107, 92225 Bagneux Cedex, France and to France-Télécom in supporting this work (contrat 509897).

References

- 1 R. Masse, M. Bagieu-Bucher, J. Pécaut, J. P. Levy and J. Zyss, *Nonlinear Optics*, 1993, **5**, in the press.
- 2 R. Masse and J. Zyss, *Mol. Eng.*, 1991, **1**, 141.
- 3 J. Pécaut, Y. Lefur and R. Masse, *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Sci.*, 1993, **49**, 535.
- 4 J. Zyss, R. Masse, M. Bagieu-Bucher and J. P. Levy, *Adv. Mater.*, 1993, **5**(2), 120.
- 5 J. Pécaut and R. Masse, *Acta Crystallogr. Sect. B, Struct., Sci.*, 1993, **49**, 277.
- 6 T. W. Panunto, Z. Urbanczyk-Lipkowska, R. Johnson and M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 7786.
- 7 J. F. Nicoud, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, **156**, 257.
- 8 S. Tomaru, T. Kurihara, H. Suzuki, N. Ooba, T. Kaino and S. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**, 2583.
- 9 P. Günter, C. Bosshard, K. Sutter, H. Arend, G. Chapuis, R. J. Twieg and D. Dobrowolski, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50**, 486.
- 10 C. Bosshard, K. Sutter, P. Günter and G. Chapuis, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1989, **6**(4), 721.
- 11 T. Kondo, N. Ogasawara, R. Ito, K. Ishida, T. Tanase, T. Murata and M. Hidai, *Acta Crystallogr. Sect. C, Cryst. Struct.*, 1988, **44**, 102.
- 12 R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, S. M. G. Gurthrie, B. J. McArdle, H. Morrison, D. Pugh, E. A. Shepherd, J. N. Sherwood, C. S. Yoon, R. Kashyap, B. K. Nayar and K. I. White, *Opt. Commun.*, 1988, **65**, 229.
- 13 T. Kondo, R. Morita, N. Ogasawara, S. Umegaki and R. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, **28**, 1622.
- 14 T. Uemura, N. Uenishi, Y. Shimizu, T. Yoneyama and K. Nakatsu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1990, **182A**, 51.
- 15 K. Sutter, G. Knöpfle, N. Saupper, J. Hulliger, P. Günter and W. Peter, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1991, **8**, 1483.
- 16 Fr. Pat. 9304116 currently extended to U.S.A., Japan and E.E.C.
- 17 P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain and J. P. Declercq, MULTAN 77, User guide, University of York, UK, and Louvain La Neuve, Belgium, 1977.
- 18 R. Steward, E. R. Davidson and W. T. Simpson, International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol. IV, 2-2c.
- 19 Structure Determination Package, Version RSX 11M, 1977, Enraf-Nonius, Delft.
- 20 J. M. Cense, *Tetrahedron Computer Methodology*, 1989, **2**(1), 65.
- 21 R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Sci.*, 1969, **25**, 925.
- 22 S. C. Nyburg and C. H. Faerman, *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Sci.*, 1985, **41**, 274.
- 23 S. Di Bella, M. A. Ratner and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5842.
- 24 J. Zyss and J. L. Oudar, *Phys. Rev. A*, 1982, **26**, 2028.
- 25 J. Zyss, J. F. Nicoud and M. Coquillay, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 4160.
- 26 S. K. Kurtz and T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, 1968, **39**, 3798.
- 27 J. L. Oudar and R. Hierle, *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**, 2699.
- 28 J. Zyss, D. S. Chemla and J. F. Nicoud, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 4800.

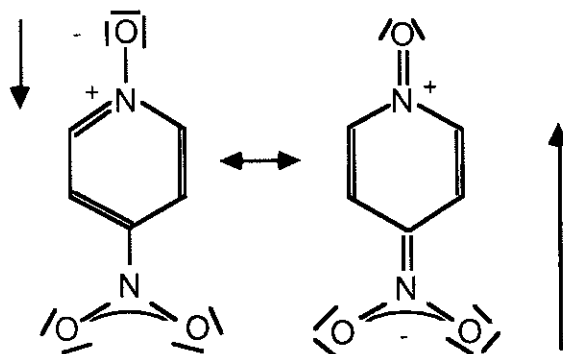
Paper 3/03802E; Received 1st July, 1993.

**Les composés d'addition
incluant la
4-nitropyridine-N-oxyde
et la
4-méthoxypyridine-N-oxyde**

I - Introduction

I. 1. - La 4-nitropyridine-N-oxyde (NPO)

La 2-amino-5-nitropyridine, molécule à transfert de charge, est porteuse d'un moment dipolaire fondamental de 7 debyes environ. Lorsqu'elle accepte un proton pour former le cation 2-amino-5-nitropyridinium ce dipôle n'est pas détruit mais atténué et joue toujours un rôle dans l'empilement centrosymétrique des cations dans le cristal. Notre objectif précédent était de faire écran aux interactions dipolaires des cations en les séparant par un mur d'anions afin de favoriser un empilement non centrosymétrique. Nous utilisons maintenant la 4-nitropyridine-N-oxyde (NPO), molécule à transfert de charge et à moment dipolaire fondamental quasi nul⁽¹⁾, comme entité non linéaire à insérer dans différentes matrices minérales. Nous espérons que l'absence de moment dipolaire pourra agir favorablement sur la construction de structures non centrosymétriques. La NPO possède deux groupes attracteurs d'électrons : le radical NO₂ et l'atome d'oxygène du radical N-oxyde. Cette compétition se traduit par les deux formes mésomères suivantes :

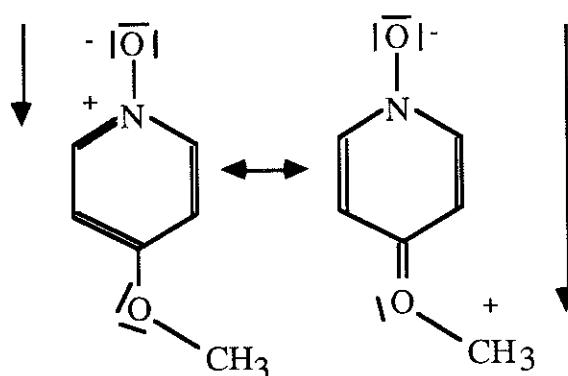


Les distances interatomiques observées sur la NPO⁽¹⁾⁽²⁾ (distance dans le radical nitro : 1,233(1)Å et 1,236(1)Å ; distance dans le radical N-oxyde : 1,297(1)Å) et ses dérivés (POM⁽³⁾) (respectivement 1,21 et 1,29Å) montrent que la première forme est majoritaire dans les matériaux cristallisés. La molécule possède un radical N-oxyde fortement réactif à cause des deux doublets libres de l'atome d'oxygène qui vont permettre de l'accrocher sur des matrices minérales contenant des métaux de transition ou des métaux situés à la frontière des métaux de transition. Un doublet libre de l'oxygène et un électron p participant à la liaison π du radical N-oxyde interagissent

avec les orbitales t_{2g} et e_g des électrons d du métal de transition. On obtiendra ainsi la formation d'un composé d'addition pouvant avoir la géométrie octaédrique, tétraédrique ou plan carré. On doit s'attendre aussi, de même qu'avec la 2-amino-5-nitropyridine, à une modification de la couleur originelle jaune de la molécule, conséquence de la dilution de l'entité non linéaire dans la matrice minérale et de sa liaison au métal de transition qui crée une nouvelle polarisation intramoléculaire.

I. 2. - La 4-méthoxypyridine-N-oxyde (MPO)

Nous avons ensuite remplacé la 4-nitropyridine-N-oxyde par la 4-méthoxypyridine-N-oxyde dans les matrices minérales du même type que celles associées à la NPO. Cette molécule est beaucoup plus transparente que la NPO et peut s'ancrer par les doublets libres de l'atome d'oxygène du radical N-oxyde sur les métaux de transition de la matrice minérale, conduisant à des composés de coordination octaédrique, tétraédrique ou plan carré. Cette molécule contient un groupe donneur d'électrons $O-CH_3$ et un groupe accepteur d'électrons $N-O$. Le groupe méthoxy est plus faiblement donneur d'électrons que les groupes NH_2 ou $N-(CH_3)_2$ très utilisés dans les dérivés des stilbènes et nitroanilines (nitrophényles). Cette molécule possède un moment dipolaire fondamental non nul qui peut induire des arrangements locaux centrosymétriques dans la maille cristalline, désavantage qu'il faudra compenser par un effet d'écran.



I. 3 - Les sels de métaux de transition choisis

Le principe de l'ingénierie consiste à associer la NPO et la MPO à des sels de métaux de transition pouvant former des complexes de coordination. L'entité minérale va jouer un rôle par sa symétrie et sa réactivité qui mettront en compétition celle de l'atome d'oxygène du radical N-oxyde et celle des atomes d'oxygène du solvant (eau). Les matrices ayant conduit à des composés d'addition dont les structures ont été résolues sont :

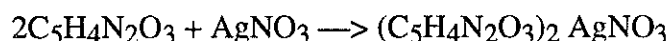
- avec la NPO : AgNO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CdI_2 , CdBr_2 , CdCl_2 , CuCl_2 , HgBr_2
- avec la MPO : CuCl_2 , ZnBr_2 , ZnI_2 , ZnCl_2 .

II - La 4-nitropyridine-N-oxyde

II. 1 - Le nitrate d'argent de la bis(4-nitropyridine-N-oxyde)

Préparation chimique :

0,002 mole de 4-nitropyridine-N-oxyde est dissoute dans 8cc d'eau, à 60°C. 0,006 mole de nitrate d'argent est ensuite ajoutée à la solution. Après une lente évaporation à température ambiante, des prismes jaune d'environ 5 x 5 x 10mm³ apparaissent suivant la réaction :



Résultats expérimentaux :

La maille affinée est la suivante :

$$\begin{aligned} a &= 24,07(1)\text{\AA} \\ b &= 5,299(6)\text{\AA} \\ c &= 23,40(2)\text{\AA} \\ \beta &= 98,73(6)^\circ \\ V &= 2950(8)\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

Le groupe d'espace C2/c est déduit des règles d'extinction et de la résolution de structure. L'énergie, évaluée par la distance hydrogène-accepteur, et la distribution des liaisons hydrogène dans cette structure sont des paramètres importants car ils expliquent la cohésion des différentes entités, anion nitrate et molécule de 4-nitropyridine-N-oxyde (distances maximale H—O = 2,54Å).

liaison hydrogène	D—H	H ---- A	D----A	$\overline{\text{D—H --- A}}^\circ$
C2—HC2----O9	1,03(5)	2,19(5)	3,083(9)	144(4)
C6—HC6----O8	0,93(4)	2,51(4)	3,304(6)	147(4)
C7—HC7----O1	0,89(5)	2,34(4)	3,084(7)	141(4)
C9—HC9----O3	0,96(4)	2,53(5)	3,175(6)	125(4)

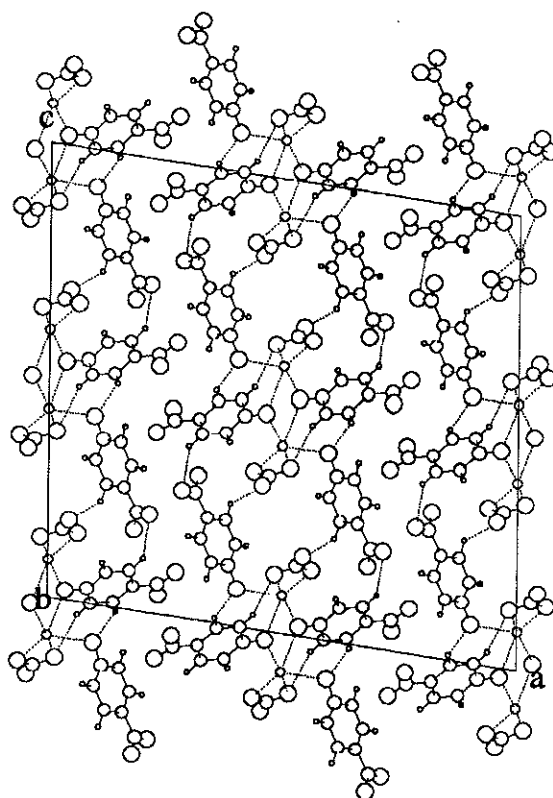


Figure 33 : Structure en couches parallèles au plan (b, c) de $(C_5H_4N_2O_3)_2 AgNO_3$

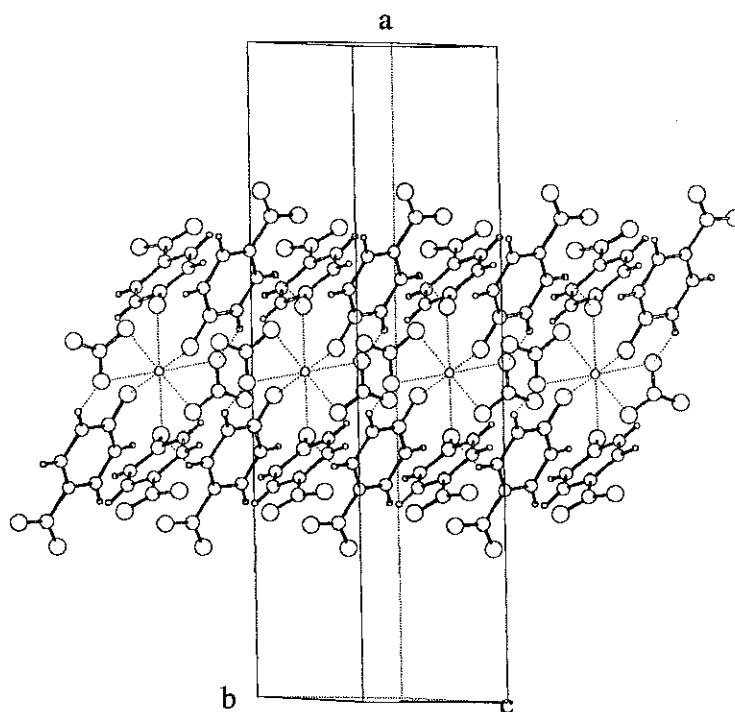


Figure 34 : Enchaînement des motifs $(C_5H_4N_2O_3)_4 (AgNO_3)_2$ selon b

Environnement de l'atome d'argent (distance maximale Ag—O = 2,80Å) :

Ag—O1 = 2,361(4)

Ag—O7 = 2,461(6)

Ag—O4 = 2,612(4)

Ag—O8 = 2,574(6)

Ag—O4 = 2,320(4)

Commentaire :

La structure est constituée de motifs $(\text{AgNO}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_4$ (figure 33). Chaque atome d'argent est entouré par cinq atomes d'oxygène (trois atomes de trois radicaux N-oxyde provenant de trois molécules NPO et deux atomes d'oxygène appartenant à un seul anion nitrate) à des distances allant de 2,320(4) à 2,612(4)Å. Deux de ces atomes d'oxygène de deux molécules NPO appartenant au même site cristallographique, relient les deux atomes d'argent de ce motif. La distance séparant ces deux atomes d'argent est de 4,05Å. Deux liaisons hydrogène C—H---O moyennes et longues maintiennent la cohésion de ce motifs. L'une (C7—HC7---O1), moyenne, se situe entre deux molécules NPO appartenant à deux sites différents. L'autre (C6—HC6---O8), plus longue, relie une molécule de NPO à un anion nitrate. Ce même atome d'oxygène participe aussi à une liaison à caractère ionique vers l'atome d'argent.

Le troisième oxygène de l'anion nitrate joue le rôle d'accepteur dans la plus courte liaison hydrogène de la structure ($d_{\text{H} \cdots \text{A}} = 2,19(5)\text{Å}$), qui relie deux motifs $(\text{AgNO}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_4$. Une seconde liaison hydrogène longue C9—HC9---O3 (distance H—O = 2,53Å) relie deux motifs. Ces deux liaisons créent un réseau bidimensionnel de motifs, formant ainsi une structure en couches parallèles au plan (b, c) aux côtes $a = 0$ et $a = 1/2$. Selon b la distance entre atomes d'argent est plus longue qu'à l'intérieur du motif (5,29Å) et correspond à la translation de la maille. L'enchaînement des motifs suivant l'axe b ressemble à un motif en demi-arêtes de poisson centrosymétrique de type I (figure 34), évoqué dans le chapitre sur les sels de 2-amino-5-nitropyridine. Ce motif en demi-arêtes de poisson comporterait alors quatre molécules de NPO au lieu de deux observées dans les sels de 2-amino-5-nitropyridinium autour de "l'axe central" $(\text{AgNO}_3)_2$.

L'environnement des atomes d'oxygène des radicaux N-oxyde semble indiquer une hybridation sp^2 . En effet, les angles des différentes liaisons créées autour de ces atomes d'oxygène sont tous voisins de 120° :

N1—O1---Ag = 117,9(3)

Ag---O1---H(C7) = 112(1)

somme des angles :

N1—O1---HC7 = 126(1)

356°

N3—O4---Ag = 120,2(3)

Ag---O4---Ag = 110,4(2)

somme des angles :

N3—O4---Ag = 124,2(3)

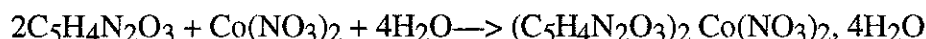
355°

Nous n'avons donc pas réussi à engendrer la non-centrosymétrie dans le nitrate d'argent de la bis(4-nitropyridine-N-oxyde). Les entités minérales "nitrate d'argent" ne forment pas d'agrégats aptes à orienter les molécules de NPO de façon polaire.

II. 2 - Le nitrate de cobalt de la bis(4-nitropyridine-N-oxyde) tétrahydrate

Préparation chimique :

0,001 mole de 4-nitropyridine-N-oxyde est dissoute à 60°C dans 4cc d'une solution contenant 0,001 mole de nitrate de cobalt. Après une lente évaporation à température ambiante, des prismes orange d'environ 6 x 2 x 1mm³ apparaissent suivant la réaction :



Résultats expérimentaux :

La maille affinée est la suivante :

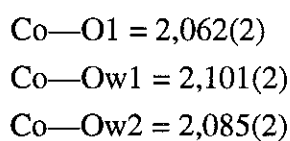
$$\begin{aligned} a &= 11,094(3)\text{\AA} \\ b &= 11,383(2)\text{\AA} \\ c &= 8,406(2)\text{\AA} \\ \beta &= 102,91(2)^\circ \\ V &= 1035,2(8)\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

Le groupe d'espace est déduit des règles d'extinction observées sur les intensités $I(hkl)$ collectées : $P2_1/a$.

La distribution des liaisons hydrogène assurant la cohésion intermoléculaire est primordiale. Bien que la somme des rayons de van der Waals de l'atome d'hydrogène et de l'atome d'oxygène soit de 2,54Å nous avons signalé des interactions C—H----O jusqu'à la distance 2,6Å. Les liaisons hydrogène C—H----O sont généralement plus longues que les liaisons N—H----O et l'environnement des anions nitrate signalé justifie l'hypothèse de l'existence de ces liaisons longues.

liaison hydrogène	D—H	H ---- A	D----A	$\widehat{D-H-A}$ (°)
Ow1—H1w1----O4	0,80(3)	1,99(3)	2,783(3)	172(3)
Ow1—H2w1----O5	0,73(3)	2,09(3)	2,779(3)	158(3)
Ow2—H1w2----O4	0,76(3)	2,03(3)	2,764(3)	162(3)
Ow2—H2w2----O6	0,74(3)	2,02(3)	2,758(3)	170(3)
C1—HC1----O6	0,98(3)	2,42(3)	3,080(3)	124(3)
C4—HC4----O2	0,96(3)	2,46(3)	3,252(3)	148(4)
C2—HC2----O5	0,93(3)	2,58(3)	3,450(3)	157(3)
C5—HC5----Ow1	0,95(3)	2,59(3)	3,368(3)	139(3)

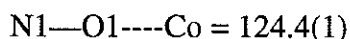
L'environnement octaédrique des atomes de cobalt situés sur les centres de symétrie de la maille en (0,0,0) et en (1/2,0,1/2), (distance maximale Co—O = 2,26Å) est défini par :



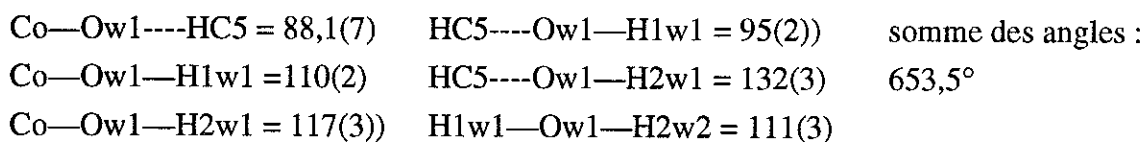
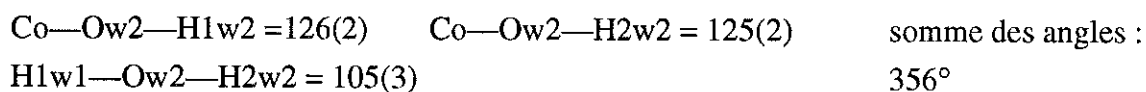
Commentaire :

La structure du $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2 \text{Co}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ est bâtie de plans carrés $\text{Co}(\text{O}_w)_4$ (distance Co—O de l'ordre de 2,10Å) de part et d'autre desquels viennent se greffer deux molécules de 4-nitropyridine-N-oxyde qui ferment l'octaèdre (figure 3). L'étude des angles autour des atomes d'oxygène voisins de l'atome de cobalt semble montrer l'état d'hybridation sp^2 ou sp^3 de ceux-ci :

Etat d'hybridation sp^2 des atomes d'oxygène du radical N-oxyde de la NPO :



État d'hybridation sp^2 et sp^3 des atomes d'oxygène des molécules d'eau :



Ow1 possède donc quatre voisins, ce qui explique la distance légèrement plus longue Co—Ow1, Ow2 en possède trois et Co—Ow2 est une distance intermédiaire, O1 ne possède que deux voisins, la distance Co—O1 étant donc légèrement plus petite.

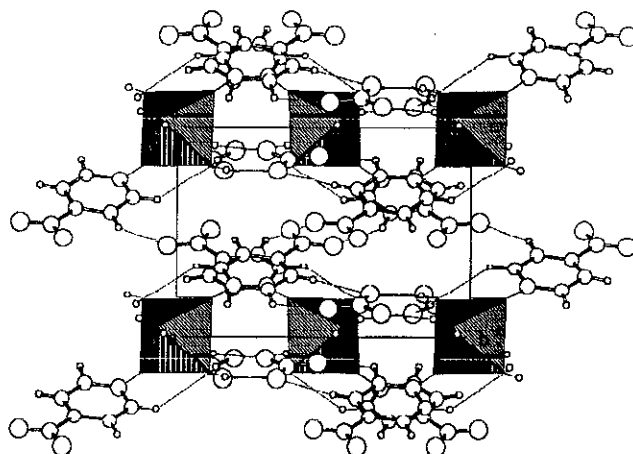


Figure 35 : structure du $(C_5H_4N_2O_3)_2 Co(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

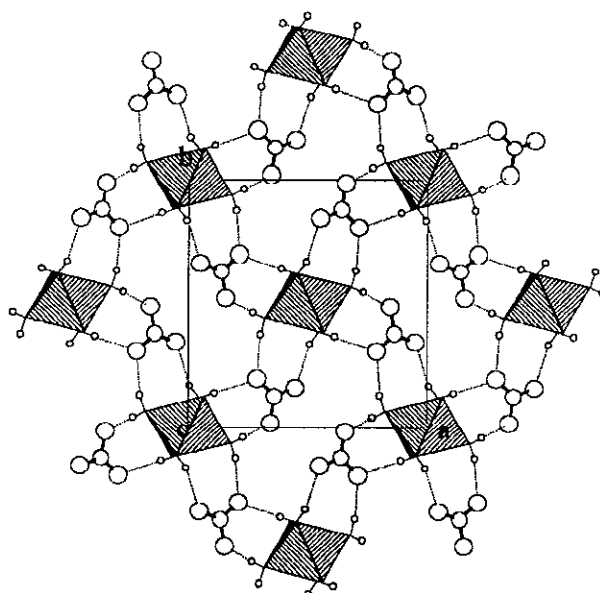


Figure 36 : projection selon *c* du réseau minéral

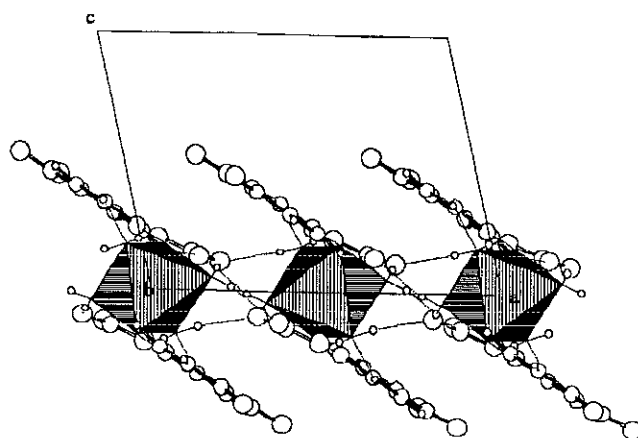


Figure 37 : projection selon *b* d'un plan $Co(NO_3)_2$ et son environnement de NPO

Les atomes d'oxygène des anions nitrate forment quatre liaisons hydrogène avec les molécules d'eau et deux avec les molécules de 4-nitropyridine N-oxyde. Si nous observons la géométrie des liaisons situées autour des atomes d'oxygène des anions nitrate, nous constatons un état d'hybridation sp^2 pour les trois atomes d'oxygène :

N3—O4----H1w1 = 112,1(9) H1w1----O4----H1w2 = 114(1) somme des angles :
N3—O4----H1w2 = 130,1(9) 356°

N3—O5----H2w1 = 123(1) H2w1----O5----HC2 = 132(1) somme des angles :
N3—O5----HC2 = 104,9(7) 360°

N3—O6----H2w2 = 122,6(9) H2w2----O6----HC1 = 93(1) somme des angles :
N3—O6----HC1 = 141,9(7) 358°

Les anions nitrate sont les seuls liens établis entre les octaèdres hormis les liaisons très longues du type C—H----O existant entre une molécule de NPO et l'octaèdre voisin. Il se forme donc par des liaisons hydrogène courtes entre les anions nitrate et l'atome de cobalt (distances H----O d'environ 2,05Å) un réseau minéral plan (figure 36), parallèle au plan (a, b) à la côte c = 0. La plus courte distance entre deux plans est O1—Ow1 = 5,512Å. Dans un plan, chaque octaèdre est entouré de quatre anions nitrate, eux-mêmes communes à deux octaèdres. Cette géométrie impose l'existence de cavité dans ce plan : la symétrie ternaire de l'anion nitrate et la symétrie quaternaire de l'atome de cobalt (CoOw₄) ne sont pas compatibles avec le pavage d'un plan. Ces cavités ont pour dimension environ 3,76Å (distance O5—O6) sur 9,84Å (distance O4—O4). Ces dimensions sont équivalentes à celles des molécules NPO, ce qui leur permet de s'incliner de part et d'autre de cette cavité. Ce type de structure possède de grandes similitudes avec celui du bromure de 2-amino-5-nitropyridinium centrosymétrique décrit précédemment, dans lequel les cations 2-amino-5-nitropyridinium se positionnent de part et d'autre d'une cavité formée dans le réseau anionique. Cette similitude ne s'arrête pas au réseau minéral : les molécules de 4-nitropyridine-N-oxyde s'organisent aussi en demi-arêtes de poisson ; l'angle entre les directions N—N des molécules de NPO est de 78° (86° pour le bromure de 2-amino-5-nitropyridinium) ; les deux molécules de NPO inclinées sur une même cavité, sont accrochées sur deux positions équivalentes du cobalt (figure 35).

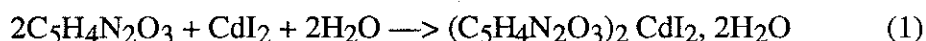
Cette structure du nitrate de cobalt de la bis(4-nitropyridine-N-oxyde) tétrahydrate est une structure centrosymétrique, similaire par plusieurs aspects à la structure du bromure de 2-amino-5-nitropyridinium.

II. 3 - Iodure de cadmium, chlorure de cuivre et bromure de cadmium de la bis (4-nitropyridine-N-oxyde) dihydrate

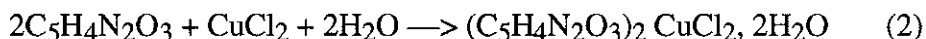
La structure de trois composés isotypes est discutée dans ce chapitre. L'isotypie de ces cristaux a été entrevue par comparaison des diagrammes de poudre aux rayons X et déterminée par l'affinement de la maille (pour le bromure de cadmium) ou de la structure (pour le chlorure de cuivre).

Préparation chimique :

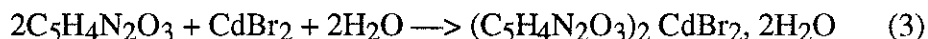
0,001 mole de 4-nitropyridine-N-oxyde est dissoute dans 20cc d'eau contenant 0,001mole d'iodure de cadmium, chauffée à 60°C. Après une lente évaporation à température ambiante, des parallélépipèdes jaune d'environ 1 x 1 x 0,5mm³ apparaissent suivant la réaction :



Dans le cas du chlorure de cuivre de bis (4-nitropyridine-N-oxyde) dihydrate, la même méthode de préparation (0,004 mole de 4-nitropyridine-N-oxyde, 0,004 mole de chlorure de cuivre, 6cc d'eau) conduit à la cristallisation de prismes allongés de dimensions 0,2 x 1 x 5mm³ suivant la réaction :



0,004 mole de 4-nitropyridine-N-oxyde est dissoute dans 10cc d'eau contenant 0,004 mole de bromure de cadmium, chauffée à 60°C. Une lente évaporation de la solution à température ambiante produit la cristallisation de prismes jaunes de dimensions 0,4 x 0,6 x 0,6mm³ suivant la réaction :



Résultats expérimentaux :

Un monocristal de $(C_5H_4N_2O_3)_2 CdI_2, 2H_2O$ de dimensions 1,12 x 0,32 x 0,40mm³ est orienté sur un diffractomètre 4 cercles Nicolet XRD. Les conditions de collecte des intensités, de résolution et d'affinement de structure sont décrites dans le chapitre "experimental" et la table 1.b de la publication ci-après.

La maille affinée est la suivante :

$$\begin{aligned}a &= 11,678(4)\text{\AA} \\b &= 6,040(4)\text{\AA} \\c &= 13,48(1)\text{\AA} \\\beta &= 92,57(5)^\circ \\V &= 950(2)\text{\AA}^3\end{aligned}$$

Le facteur de confiance de la structure affinée dans le groupe $P2_1/a$ est de 0,033 ($R_w = 0,040$) pour 2483 intensités indépendantes. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont donnés dans la table 2 de la publication.

La géométrie des liaisons hydrogène de la structure de $(C_5H_4N_2O_3)_2 CdI_2, 2H_2O$ est donnée dans le tableau suivant (distances maximales $H-O = 2,54\text{\AA}$, $H-Cl = 2,81\text{\AA}$):

liaison hydrogène	D—H	H ---- A	D----A	$\widehat{D-H-A}$ ($^\circ$)
C1—H1----I	0,87(6)	3,04(6)	3,672(6)	159(5)
C5—H5----I	0,86(7)	2,94(7)	3,682(6)	146(6)
C2—H2----O2	1,04(7)	2,29(7)	3,33(1)	171(6)
O(w)—H(w1)----O1	0,92(6)	1,97(6)	2,881(5)	172(6)
O(w)—H(w2)----O1	0,61(7)	2,26(7)	2,868(6)	174(8)

Un monocristal de $(C_5H_4N_2O_3)_2 CuCl_2, 2H_2O$ est orienté sur un diffractomètre 4 cercles Phillips PW1100. La maille affinée dans le groupe $P2_1/a$ est la suivante :

$$\begin{aligned}a &= 11,142(5)\text{\AA} \\b &= 5,477(5)\text{\AA} \\c &= 13,525(3)\text{\AA} \\\beta &= 93,65(6)^\circ \\V &= 823,7(5)\text{\AA}^3\end{aligned}$$

La géométrie des liaisons hydrogène de la structure de $(C_5H_4N_2O_3)_2 CuCl_2, 2H_2O$ est donnée dans le tableau suivant (distances maximales $H-O = 2,54\text{\AA}$, $H-Cl = 2,81\text{\AA}$):

liaison hydrogène	D—H	H ---- A	D----A	$\widehat{D-H-A}$ ($^\circ$)
C1—H1----Cl	0,88(5)	2,74(6)	3,436(5)	137(5)
C5—H5---Cl	0,92(5)	2,66(5)	3,555(5)	174(4)
C4—H4----O2	0,90(6)	2,41(6)	3,292(7)	164(5)
Ow—Hw1----O1	0,65(4)	2,12(4)	2,770(4)	173(5)
Ow—Hw2----O1	0,80(5)	1,94(5)	2,713(5)	163(5)

Un monocristal de $(C_5H_4N_2O_3)_2 CdBr_2 \cdot 2H_2O$ est orienté sur un diffractomètre 4 cercles CAD4 Nonius. La maille affinée dans le groupe $P2_1/a$ est la suivante :

$$\begin{aligned} a &= 11,362(5) \text{ \AA} \\ b &= 5,8379(8) \text{ \AA} \\ c &= 13,541(6) \text{ \AA} \\ \beta &= 92,84(3)^\circ \\ V &= 897,1(6) \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Nous n'avons pas poussé l'étude de ces cristaux plus loin, sachant que cette structure était isotype des deux précédentes et centrosymétrique.

Commentaire :

Ces structures se présentent sous la forme de plans rectangles CdI_2O_{w2} ($CuCl_2O_{w2}$) localisés sur les centres de symétrie du groupe. De part et d'autre de ces plans rectangles se greffent les molécules de 4-nitropyridine-N-oxyde, de manière à rendre l'environnement de l'atome de cadmium (de cuivre) octaédrique (figure 38). Cet octaèdre est assez régulier dans le cas de l'iodure de cadmium de la bis(4-nitropyridine-N-oxyde) dihydrate, il est plus déformé dans le cas du chlorure de cuivre :

Environnement octaédrique de l'atome de cadmium (distance maximale $Cd-O = 2,51 \text{ \AA}$, $Cd-I = 3,17 \text{ \AA}$) :

$$Cd-I = 2,7618(3) \quad Cd-O = 2,481(4) \quad Cd-O_w = 2,396(4).$$

Environnement octaédrique de l'atome de cuivre (distance maximale $Cu-O = 2,26 \text{ \AA}$, $Cu-Cl = 2,53 \text{ \AA}$) :

$$Cu-Cl = 2,265(1) \quad Cu-O = 2,638(3) \quad Cu-O_w = 1,948(3).$$

La molécule NPO est donc plus éloignée du métal dans le cas du chlorure de cuivre de la bis(4-nitropyridine-N-oxyde) dihydrate. La molécule d'eau est par contre plus rapprochée dans l'environnement de l'atome cuivre que dans l'environnement de l'atome cadmium. Ces différences de géométrie de l'environnement entre l'atome de cuivre et l'atome de cadmium traduit la présence de l'effet Jahn-Teller, courant avec les atomes comportant un nombre impair d'électrons dans les couches externes (le cuivre possède une distribution $3d^{10} 4s^1$).

Ces octaèdres sont reliés entre eux par un réseau de liaisons hydrogène courtes. Quatre liaisons hydrogène sont induites par les atomes d'hydrogène des molécules d'eau d'un octaèdre (figure 39) et chaque atome d'oxygène du radical N-oxyde de la NPO est accepteur de deux atomes d'hydrogène de deux molécules d'eau différentes. La structure

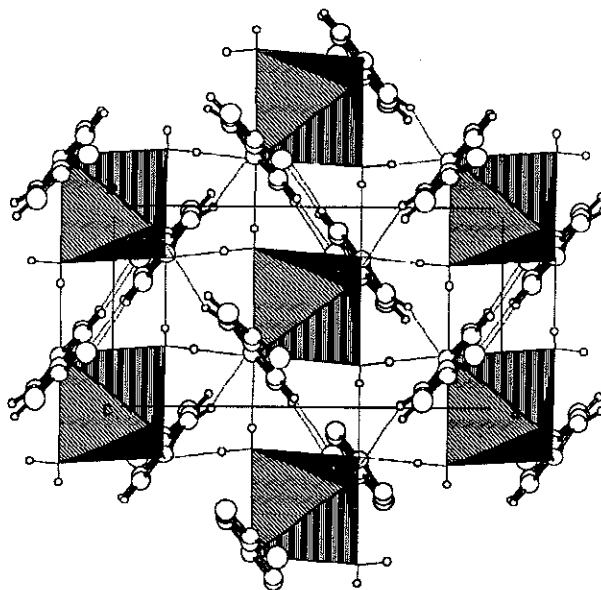


Figure 38 : projection suivant *c* de la structure $(C_5H_4N_2O_3)_2 CdI_2 \cdot 2H_2O$

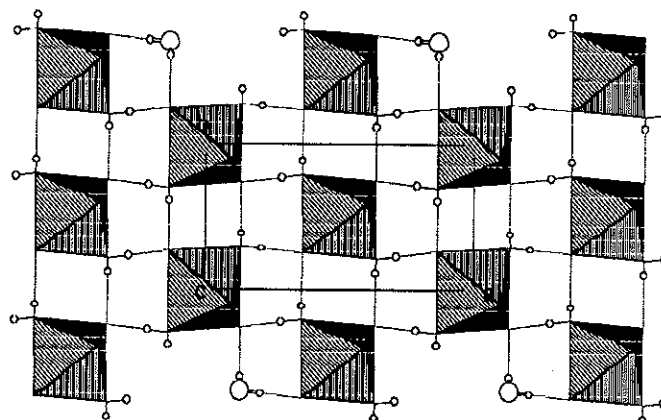


Figure 39 : réseau de $CdI_2(H_2O)_2$

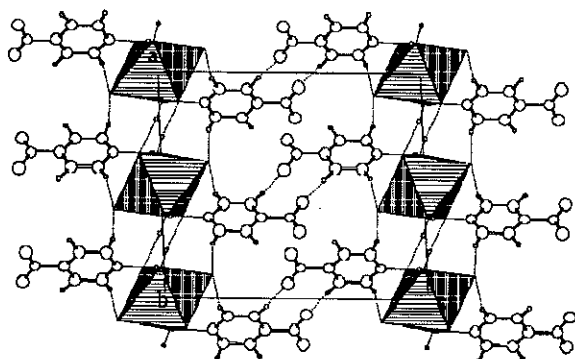


Figure 40 : projection suivant *c* de la structure $(C_5H_4N_2O_3)_2 CdI_2 \cdot 2H_2O$

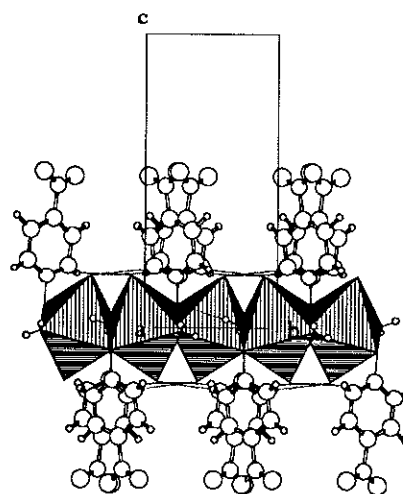
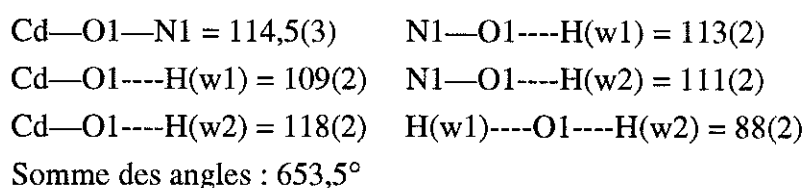


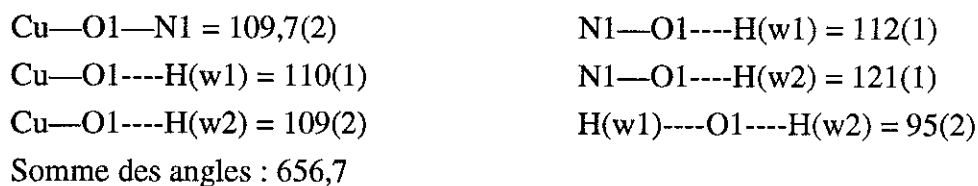
Figure 41 : projection selon *a* d'un plan minéral et de son environnement

contient donc des plans minéraux compacts parallèles au plan (a, b). De part et d'autre de ce plan, les molécules de 4-nitropyridine-N-oxyde s'organisent en deux demi-arêtes de poisson centrosymétriques telles qu'elles sont définies dans le premier chapitre sur les sels de 2-amino-5-nitropyridinium. Les molécules de NPO sont reliées à la matrice minérale $(\text{CdI}_2\text{O}_2)_n$ (ou $(\text{CuCl}_2\text{O}_2)_n$) par leur atome d'oxygène du radical N-oxyde et par deux liaisons hydrogène longues du type $\text{C}-\text{H} \cdots \text{I}$ ($\text{C}-\text{H} \cdots \text{Cl}$). La géométrie de l'environnement de l'atome d'oxygène du radical N-oxyde montre un état d'hybridation sp^3 (somme des angles d'un tétraèdre de symétrie $T_d = 656,8^\circ$) :

Environnement de l'atome d'oxygène du radical N-oxyde dans la structure de $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2 \text{CdI}_2, 2\text{H}_2\text{O}$:



Environnement de l'atome d'oxygène du radical N-oxyde dans la structure de $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2, \text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$:



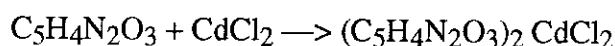
Les molécules de 4-nitropyridine-N-oxyde sont toutes pratiquement alignées parallèlement à l'axe *c* (angle $(\text{N1}-\text{N2}, c) = 6,3^\circ$ pour l'iodure de cadmium, angle $(\text{N1}-\text{N2}, c) = 13,1^\circ$ pour le chlorure de cuivre), les plans des cycles de pyridine faisant un angle de 75° entre eux pour l'iodure de cadmium (77° pour le chlorure de cuivre). Chaque motif $(\text{CdI}_2)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2$ est relié à un autre par des liaisons hydrogène longues du type $\text{C4}-\text{H4} \cdots \text{O2}$.

Nous remarquons une nouvelle fois la grande similitude structurale entre l'iodure de cadmium de la bis (4-nitropyridine-N-oxyde) dihydrate et ses isotypes, et le nitrate de cobalt de la bis (4-nitropyridine-N-oxyde) tétrahydrate, donc avec les structures centrosymétriques de bromure et iodure de 2-amino-5-nitropyridinium décrites précédemment.

II. 4 - Le chlorure de cadmium de la bis (4-nitropyridine-N-oxyde)

Préparation chimique :

0,002 mole de 4-nitropyridine-N-oxyde est dissoute dans 10cc d'eau contenant 0,003 mole de chlorure de cadmium hémipentahydrate. Après une lente évaporation à température ambiante, des aiguilles blanches d'environ $0,8 \times 0,5 \times 18\text{mm}^3$ apparaissent suivant la réaction :



Résultats expérimentaux :

Un monocristal de $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2 \text{CdCl}_2$ de dimensions $0,32 \times 0,32 \times 0,27\text{mm}^3$ est orienté sur un diffractomètre 4 cercles Nicolet XRD. Les intensités sont collectées à la longueur d'onde K_α du molybdène de manière à pouvoir séparer les nombreuses taches de diffraction, un des paramètres de la maille atteignant près de $50\text{\AA}$. Les conditions de collecte des intensités, de résolution et d'affinement de structure sont décrites dans le chapitre "experimental" et le tableau 1.b de la publication ci-après.

La maille affinée est la suivante :

$$\begin{aligned} a &= 49,92(5)\text{\AA} \\ b &= 15,575(2)\text{\AA} \\ c &= 3,798(1)\text{\AA} \\ V &= 2953(4)\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

Le groupe d'espace $Fdd2$ est confirmé par le test de génération de second harmonique sur poudre (signal équivalent à celui du KTiOPO_4) et par le facteur de confiance de la structure affinée de 0,034 ($R_w = 0,036$) pour 2168 intensités indépendantes. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont décrits dans le tableau 2 de la publication.

La géométrie des liaisons hydrogène de la structure de $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2 \text{CdCl}_2$ est donnée dans le tableau suivant (distances maximales $\text{H} \cdots \text{O} = 2,54\text{\AA}$) :

liaison hydrogène	D—H	H ---- A	D----A	$\widehat{\text{D—H---A}}$ (°)
C4—H1----O2	0,99(5)	2,34(5)	3,306(6)	166(4)
C1—H2----O1	0,94(4)	2,34(4)	3,241(4)	168(4)

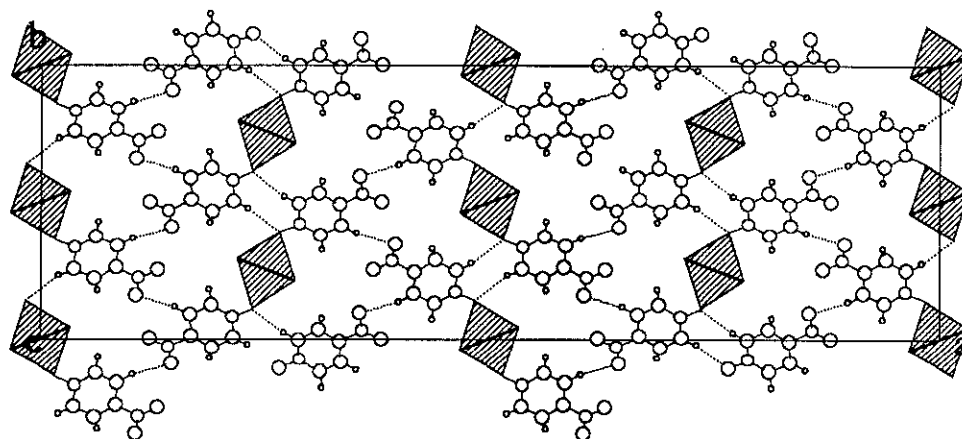


Figure 42 : projection selon c de la structure $(C_5H_4N_2O_3)_2 CdCl_2$

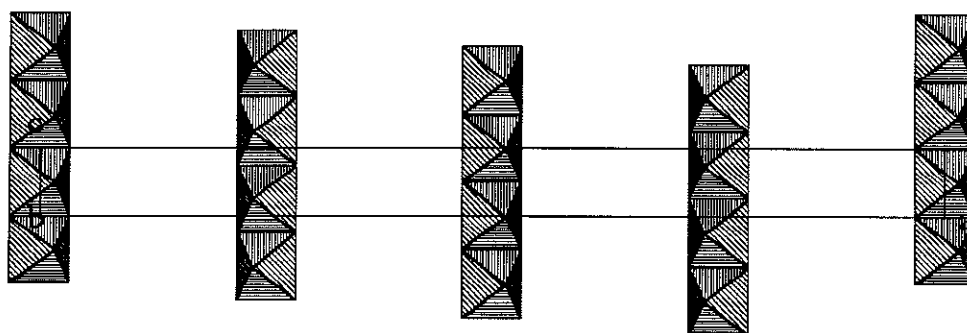


Figure 43 : Chaîne infinie de $(CdCl_2O_2)_nCl_2$

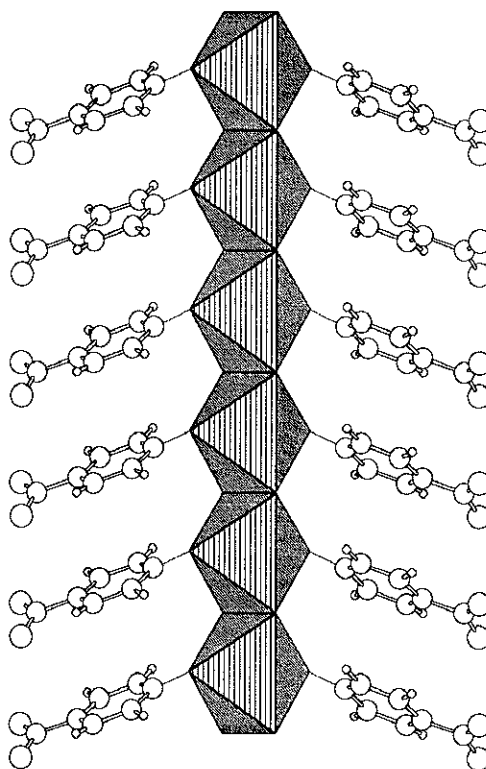


Figure 44 : Chaîne infinie de motifs non linéaires $[CdCl_2(C_5H_4N_2O_3)_2]_n$

Commentaire :

L'environnement de l'atome lourd de la structure est composé de quatre atomes de chlore et de deux atomes d'oxygène. Ces six atomes forment un octaèdre dont les distances au centre sont : $\text{Cd}-\text{Cl} = 2,613(1)\text{\AA}$, $\text{Cd}-\text{Cl} = 2,593(1)\text{\AA}$, $\text{Cd}-\text{O} = 2,325(2)\text{\AA}$ (figure 42). Chaque octaèdre possède deux atomes de chlore en commun avec son équivalent par translation selon **c**. La structure possède donc une charpente minérale constituée de colonnes infinies d'octaèdres $(\text{CdCl}_2\text{O}_2)_n$ le long des axes 2 du groupe d'espace situés en $(0,0,0)$, $(1/4,1/4,1/4)$ (figure 43). Les plans carrés CdCl_4 sont inclinés par rapport au plan (**a**, **c**) de $21,1^\circ$. Cette inclinaison permet aux deux molécules organiques accrochées sur un même atome de cadmium de s'éloigner de l'octaèdre suivant dans la direction **b**. Ces deux molécules de NPO sont fixées de part et d'autre des colonnes de chlorure de cadmium par l'atome d'oxygène du radical N-oxyde (figure 44). La distance $\text{Cd}-\text{O} = 2,325(2)\text{\AA}$ est du même ordre de grandeur que celle mesurée dans l'oxyde CdO ($2,347\text{\AA}^{(4)}$) ; la liaison entre le métal de transition et l'atome d'oxygène possède donc l'énergie d'une liaison très solide, au moins équivalente à celle qui stabilise la structure de CdO . La géométrie des liaisons issues de cet atome d'oxygène est celle d'un état d'hybridation sp^2 :

$$\text{Cd}-\text{O1}-\text{N1} = 127,9(2)$$

$$\text{N1}-\text{O1}---\text{H2} = 122(1)$$

$$\text{Cd}-\text{O1}---\text{H2} = 108(1)$$

$$\text{Somme des angles} : 357,9^\circ$$

Cet état d'hybridation sp^2 montre le caractère π très fort de la liaison cadmium—oxygène. L'extension des orbitales moléculaires des molécules NPO par l'intermédiaire de l'atome de cadmium donne naissance à une nouvelle entité non linéaire $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{CdCl}_2$. L'angle d'inclinaison de la molécule organique sur l'axe diélectrique **c** est $(\text{N}-\text{N}, \text{c}) = 69,3^\circ$. La figure 44 nous montre l'enchaînement de ces nouvelles entités selon **c** qui se disposent en arêtes de poisson du type IIIa tel que nous l'avons défini dans l'introduction du chapitre sur les sels de 2-amino-5-nitropyridinium. Le long de la chaîne $(\text{CdCl}_2)_n$ les distances $\text{Cd}-\text{Cl}$ plus courtes ($\text{Cd}-\text{Cl} = 2,593(1)\text{\AA}$) alternent avec des liaisons $\text{Cd}-\text{Cl}$ plus longues ($\text{Cd}-\text{Cl} = 2,613(1)\text{\AA}$). Chacune de ces chaînes est liée à sa voisine selon **b** par une liaison hydrogène moyenne $\text{Cl1}-\text{H2}---\text{O1}$, et à sa voisine selon **a** par une autre liaison hydrogène $\text{C4}-\text{H1}---\text{O2}$ comparable à la précédente.

II. 5 - Non-centrosymétrie et 4-nitropyridine-N-oxyde

Nous avons synthétisé de nombreux composés d'addition de la 4-nitropyridine-N-oxyde avec des sels de métaux de transition. Ces métaux de transition ont été combinés sous la forme de nitrates (nitrate d'argent ou nitrate de cobalt) ou d'halogénures (iodure, bromure et chlorure de cadmium et chlorure de cuivre). Tous les matériaux centrosymétriques ont cristallisé dans la classe de symétrie 2/m ; le seul composé non centrosymétrique obtenu (le chlorure de cadmium de la bis (4-nitropyridine-N-oxyde)) appartient à la classe mm2. Ce composé cristallise en aiguilles blanches qui préfigure sa structure très anisotrope. Il possède en effet un paramètre de maille exceptionnel de 49,92Å et un autre de 3,798Å ce qui crée une direction préférentielle de croissance et les difficultés de mise en oeuvre d'un cristal en forme d'aiguille. Ce composé peut générer un signal de second harmonique équivalent à celui du KTP. Les paramètres de maille, le résultat des tests de génération de second harmonique sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Matrice minérale	AgNO ₃	Co(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O	CdI ₂ , 2H ₂ O	CdBr ₂ , 2H ₂ O	CuCl ₂ , 2H ₂ O	CdCl ₂
groupe	C2/c	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a	Fdd2
a (Å)	24,07(1)	11,094(3)	11,678(4)	11,362(5)	11,142(5)	49,92(5)
b (Å)	5,299(6)	11,383(2)	6,040(4)	5,8379(8)	5,477(5)	15,575(2)
c (Å)	23,40(2)	8,406(2)	13,48(1)	13,541(6)	13,525(3)	3,798(1)
angle β (°)	98,73(6)	102,91(2)	92,57(5)	92,84(3)	93,65(6)	
V(Å ³)	2950(8)	1035,2(8)	950(2)	897,1(6)	823,7(5)	2953(4)
Isotypie				CdI ₂ - 2H ₂ O	CdI ₂ - 2H ₂ O	
Signal	-	-	-	-	-	KTP
références	(6)	(6)	(5)	Résultats non publiés	Résultats non publiés	(5)

Dans toutes ces structures, la géométrie de l'environnement de l'atome d'oxygène du radical N-oxyde montre un état d'hybridation sp² ou sp³. Cet état d'hybridation provoque l'inclinaison de la molécule NPO à 120° ou à 109,5° sur la charpente minérale. Il implique donc une structure en arêtes de poisson. Il y a alors une analogie avec les sels de 2-amino-5-nitopyridinium dont l'inclinaison est provoquée par la liaison hydrogène courte entre le radical NH⁺ et la matrice anionique minérale.

D'autre part, l'état d'hybridation sp^2 de l'atome d'oxygène du radical N-oxyde de la molécule NPO donne à la liaison métal—oxygène un caractère π important. Nous observons donc une nouvelle entité non linéaire MX_2 $(C_5H_4N_2O_3)_2$ qui pourrait donner lieu à un transfert de charge intermoléculaire entre deux molécules NPO par l'intermédiaire du métal de transition.

Trois phénomènes contribuent à l'arrangement centrosymétrique de la plupart des matériaux que nous avons synthétisés :

- l'éloignement des nouvelles entités non linéaires MX_2 $(C_5H_4N_2O_3)_2$ non liées entre elles peut favoriser les interactions dipolaires des radicaux N-oxyde si faibles soient elles et permettre à ces entités de se mettre en opposition.

- la compétition entre la réactivité des deux doublets libres de l'atome d'oxygène du radical N-oxyde avec ceux de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau du solvant qui empêche de densifier le réseau organique par des liaisons fortes métal—oxygène.

- l'éloignement de chaque entité MX_2 dû aux liaisons hydrogène qui se développent entre molécules d'eau situées autour du métal et l'halogène de l'entité MX_2 voisine.

Seule la structure du chlorure de cadmium de la bis (4-nitropyridine-N-oxyde) ne possède pas de molécule d'eau, et possède une structure à caractère polymère constituée de motifs $CdCl_2$ $(C_5H_4N_2O_3)_2$ de symétrie binaire.

Nous avons synthétisé de nombreux autres composés d'addition de chlorure ou de nitrate de nickel, bismuth, fer, cobalt, cuivre et argent. Tous ces composés qui cristallisent dans des groupes centrosymétriques (ils ne génèrent aucun signal de second harmonique) n'ont pas été étudiés. Seul un composé du bromure mercurique donne un signal de second harmonique important. La présence d'atomes très lourds tels que le mercure et le brome efface la contribution de la molécule organique à l'intensité du faisceau diffracté et limite la précision de la détermination de structure aux rayons X'.

Nous avons obtenu un modèle de structure du $C_5H_4N_2O_3$ $(HgBr_2)_2$ (facteur de confiance autour de 7%) dont les caractéristiques sont données ci-dessous :

Groupe d'espace : P1

Maille : $a = 7,072(3)\text{\AA}$	$b = 7,925(3)\text{\AA}$	$c = 7,882(2)\text{\AA}$
$\alpha = 73,71(2)^\circ$	$\beta = 99,04(2)^\circ$	$\gamma = 124,08(3)^\circ$
$V = 351,2(1)$		

Coefficient d'absorption : $180,2 \text{ cm}^{-1}$ pour la longueur d'onde K_{α} de l'argent.

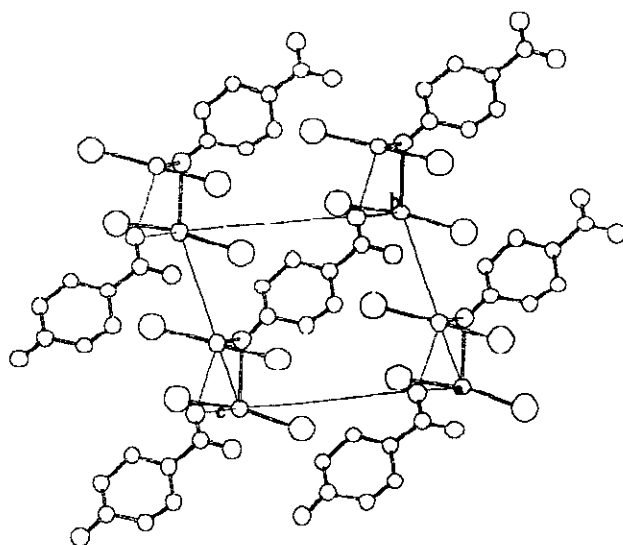


Figure 45 : projection selon **a**

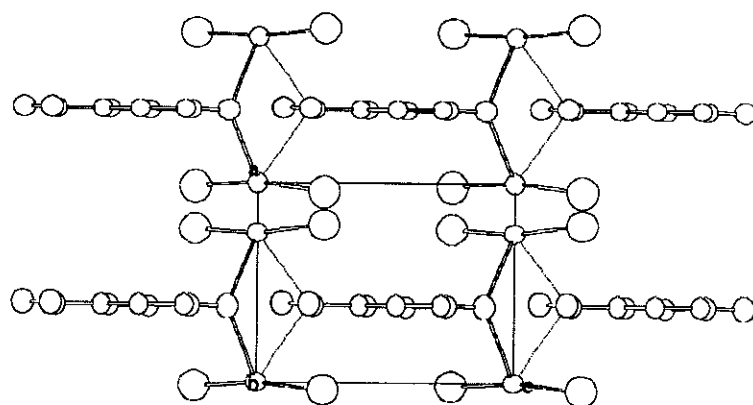


Figure 46 : projection selon **b**

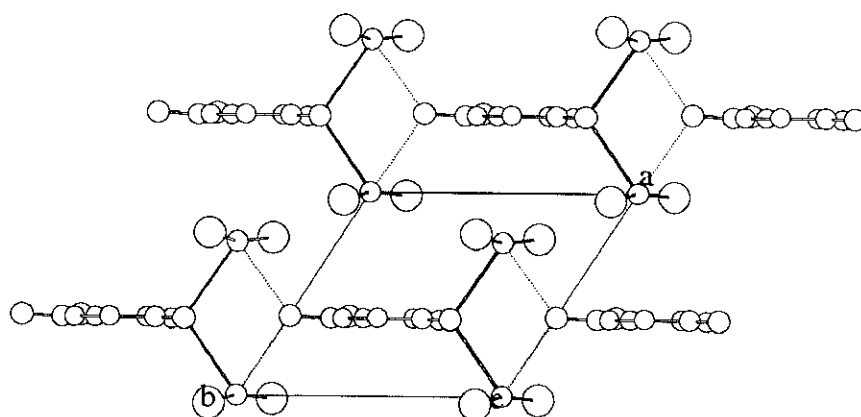


Figure 47 : projection selon **c**

L'intérêt de cette structure est le parfait alignement des molécules NPO situées dans le plan (**b**, **c**) à la côte $a = 0,37$. Nous avons donc obtenu une structure polaire dont

l'étude plus approfondie par diffraction neutronique serait utile pour localiser de façon plus précise les atomes d'hydrogène et expliquer le rôle des liaisons hydrogène dans l'empilement moléculaire.

Un dérivé de la nitropyridine-N-oxyde, la 3-méthyl-4-nitropyridine-N-oxyde, a déjà été associé au bromure de mercure. Le cristal résultant, $C_6H_6N_2O_3 \cdot HgBr_2$ est centrosymétrique $P2_1/c^{(7)}$.

II. 6 - Publication

Anchorage of 4-Nitropyridine *N*-Oxide, an Optically Non-linear Entity, onto CdCl_2 and CdI_2 Host Matrices

Jacques Pécaut,* Yvette le Fur, Jean-Pierre Levy and René Masse

Laboratoire de Cristallographie, Associé à l'Université Joseph Fourier CNRS, B.P. 166, 38042 Grenoble, Cedex 09, France

The syntheses and crystal structures of bis(4-nitropyridine *N*-oxide)cadmium chloride and bis(4-nitropyridine *N*-oxide)cadmium iodide dihydrate are reported. The cadmium chloride complex exhibits a second-harmonic generation signal (SHG) of the same magnitude as that of KTiOPO_4 (KTP). The CdCl_2 polymeric chains host the 4-nitropyridine *N*-oxide molecules through short Cd—O bonds, suggesting an extension of the π molecular orbital of the guest molecule through a O—Cd—O bridge.

Keywords: Organic–Inorganic polymer; Non-linear optical material; Crystal structure; Second-harmonic generation

The main qualities required for non-linear optical efficient crystal engineering are: high molecular first-order hyperpolarisability, optimal acentric packing¹ of non-linear entities in the crystal structure, a wide range of spectral transparency (IR–UV), a high optical damage threshold and easy crystal growth. With a view to optimizing some of these parameters, new crystal engineering routes have been proposed.

For 15 years physicists have focused their attention on organic molecules exhibiting high intramolecular charge transfer (ICT) that are optimally packed in molecular crystals, encapsulated in zeolites or gel matrices, or organized in polymeric chains or Langmuir–Blodgett layers. The lifetime of an optical device (electro-optic modulator, parametric oscillator, etc.) is strongly dependent on mechanical and thermal properties of the non-linear material. Organic materials are more fragile than inorganics owing to van der Waals bonds which maintain the cohesion of molecular packing. New engineering pathways have been suggested to increase the cohesion and stability of molecular packing: for instance, encapsulation of non-linear entities in inorganic or organic anionic host subnetworks through short hydrogen bonds,^{2–4} formation of 'co-crystals' between a non-linear guest moiety and a host molecule, inducing both polar packing and short hydrogen-bond connections.^{5–8}

An engineering route already explored is that using inorganic matrices made from transition-metal salts, which easily host non-linear organic molecules containing electron-donating ligands. Such organometallic complexes, including thiourea, have been crystallized and their quadratic macroscopic susceptibilities determined.^{9–12} 4-Nitropyridine *N*-oxide (NPO) is a molecular entity with a strong ICT transition, experimentally studied both in dilute solutions and on single crystals.¹³ Numerous NPO derivatives obtained in grafting achiral radicals in the β position of pyridine have produced efficient non-linear crystalline materials.^{14,15} Among them, the 3-methyl-4-nitropyridine *N*-oxide (POM) exhibits exceptional non-linear properties in the near-infrared and visible regions.¹⁴ POM can be used for three-wave-mixing applications. Here, we suggest using NPO, a non-linear entity with vanishing dipole moment, as a basic molecular ligand. NPO can be then associated with various halogenides, e.g. CuCl_2 , ZnCl_2 , CoCl_2 , CdCl_2 , CdI_2 , and favourable acentric structures with polymeric inorganic subnetworks can be used as a guideline towards the encapsulation of higher ICT molecules containing the same basic ligand.

We relate the chemical syntheses and crystal structures of two NPO complexes: $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{CdCl}_2$ and

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{CdI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in which the formation of acentric and centric packings are discussed in connection with the cadmium oxygen–ligand distances.

Experimental

Crystals of bis(4-nitropyridine *N*-oxide)cadmium chloride were prepared by dissolving 0.002–0.004 mol of purified NPO and 0.003 mol of cadmium chloride hemipentahydrate in 10 cm³ water. At room temperature, slow evaporation yielded a large quantity of yellow needles up to 0.8 mm $\times$ 0.5 mm $\times$ 18 mm. An excess of NPO had no influence on the crystal dimensions. Two series of crystals of equivalent quality were synthesized using both an evaporation and a decreasing-temperature method.

Crystals of bis(4-nitropyridine *N*-oxide)cadmium iodide dihydrate were prepared following the same route: 0.001 mol NPO was dissolved in 20 cm³ of aqueous solution containing 0.001 mol cadmium iodide. During evaporation parallelepiped-shaped yellow crystals of 1 mm $\times$ 1 mm $\times$ 0.5 mm average size were yielded.

The chemical formulae of the two complexes were established *via* crystal-structure investigations. The space groups were determined from the examination of systematically absent diffracted intensities. For $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{CdCl}_2$ the acentric space group *Fdd2* was confirmed both by the last reliability factor (Table 1) and the positive second-harmonic generation powder test from an Nd^{3+} : YAG laser fundamental beam (1.06 μm). Crystal structures were solved by direct methods using the MULTAN 77 program¹⁶ and difference Fourier syntheses. Full-matrix least-squares refinements were performed on *F*, using the unitary weighting scheme. Scattering factors for neutral atoms and *f'*, *f''* were taken from the International Table for X-ray Crystallography.¹⁷ The ENRAF-NONIUS SDP program¹⁸ operating on a micro-VAX II computer was applied for all the calculations. Structures were drawn using the MOLVIEW program.¹⁹

Results†

Bis(4-nitropyridine *N*-oxide)cadmium Chloride

Fig. 1 displays the (*a*, *b*) projection of the bis(4-nitropyridine *N*-oxide)cadmium chloride crystal structure. Chains of

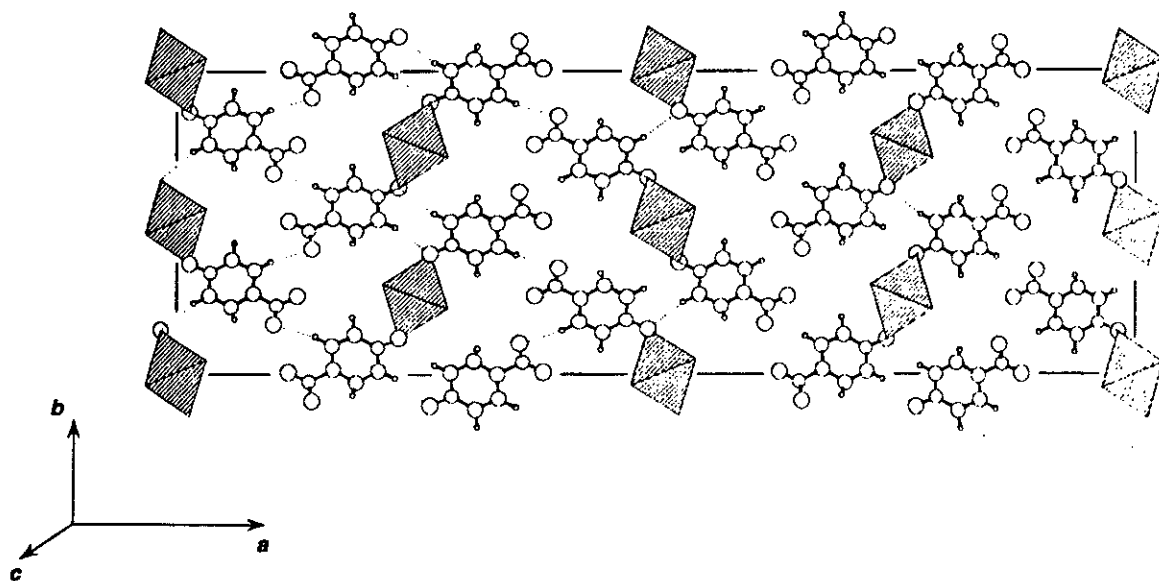
† Supplementary data available from the Cambridge Crystallographic Data Centre: see Information for Authors, *J. Mater. Chem.*, 1993, Issue 1.

Table 1 Crystal data, intensity measurement and structure refinement parameters for (a) $(C_5H_4N_2O_3)_2CdCl_2$ and (b) $(C_5H_4N_2O_3)_2 \cdot CdI_2 \cdot 2H_2O$

(a) formula wt.	463.5
space group	<i>Fdd2</i>
<i>a</i> /Å	49.92(5)
<i>b</i> /Å	15.575(2)
<i>c</i> /Å	3.798(1)
<i>V</i> /Å ³	2953(4)
diffractometer	Nicolet XRD
radiation, monochr.	Mo-K α , graphite
scan mode	ω scan
data collection limits	$1.5^\circ < \theta < 40^\circ$ ($0 \leq h \leq 81, 0 \leq k \leq 26, 0 \leq l \leq 7$)
number of reflections	total 2605, unique 2533, with $I > 3\sigma(I)$ 2168
no. of variables, <i>R</i> , <i>R_w</i>	120, 0.034, 0.036
ρ_{max} in final ΔF synthesis	0.32 eÅ ⁻³
<i>Z</i>	8
<i>D_x</i> /g cm ⁻³	2.085
<i>F</i> (000)	1808
<i>T</i> /K	295
crystal size	0.32 mm × 0.32 mm × 0.27 mm
μ /cm ⁻¹	18.7
(b) formula wt.	682.4
space group	<i>P 2₁/a</i>
<i>a</i> /Å	11.678(4)
<i>b</i> /Å	6.040(4)
<i>c</i> /Å	13.48(1)
β /degrees	92.57(5)
<i>V</i> /Å ³	950(2)
diffractometer	Nicolet XRD
radiation, monochr.	Mo-K α , graphite
scan mode	ω scan
data collection limits	$1.5^\circ < \theta < 30^\circ$ ($-17 \leq h \leq 17, -9 \leq k \leq 9, 0 \leq l \leq 19$)
number of reflections	total 5873, unique 3141, with $I > 3\sigma(I)$ 2483
no. of variables, <i>R</i> , <i>R_w</i>	140, 0.033, 0.040
ρ_{max} in final ΔF synthesis	1.70 eÅ ⁻³
<i>Z</i>	2
<i>D_x</i> /g cm ⁻³	2.387
<i>F</i> (000)	636
<i>T</i> /K	295
crystal size	1.12 mm × 0.32 mm × 0.40 mm
μ /cm ⁻¹	44.7

$CdCl_4O_2$ edge-sharing octahedra piled up along the *c* axis host the NPO molecules through the O(1) oxygen ligands of the nitrosyl radicals. These chains have a twofold symmetry. The pattern may be completely described starting from a unique chain located at $a=0, b=0$ and applying to this the symmetry operator *d* of the *Fdd2* space group. In Fig. 2 are drawn the $(CdCl_4O_2)_n$ chains of octahedra located at: $a=0, b=0$; $a=0.25, b=0.25$; $a=0.5, b=0$; $a=0.25, b=0.75$. Fig. 3 evidences the involvement of NPO ligands in the formation of the $CdCl_4O_2$ octahedron. The positions of two NPO molecules on both sides of the octahedron are related by the twofold axis perpendicular to Cl—Cl opposite edges; no local pseudocentrosymmetry is evidenced. Moreover, the angle between the charge-transfer axis of the NPO molecules and the twofold axis is $(C_3N_1, c)=69.3^\circ$: the molecular orientation which optimizes the non-linear quadratic susceptibilities should be 54.7° for the biaxial point group *mm2* following the specifications of Zyss and Oudar.¹ The contributions of the molecular hyperpolarisabilities to the macroscopic quadratic non-linearities are non-zero and such anisotropic packing can induce sufficient birefringence to allow phase-matching in second-harmonic generation (SHG) efficiency. Effectively, a second-harmonic signal at 530 nm, based on the Kurtz and Perry powder test,²⁰ resulting from a YAG:Nd³⁺ fundamental beam at 1.06 μ m, has been detected and its magnitude estimated to be of the same order as that of KTP.

The packing cohesion can be understood through the examination of the main interatomic distances. *c* is the fast-growing direction of the crystal. The development of the octahedra chains along the *c* direction results from the involvement of strong chemical bonds in the formation of the $(NPO)_2CdCl_2$ complex. The aggregation of these chains following the *a* and *b* directions occurs through a hydrogen-bond network originated from NPO molecules (dotted lines in Fig. 1). Such long hydrogen-bonding schemes have already been noted in NPO derivatives.¹⁵ Etter *et al.*⁶ have more recently evidenced the role of such bonds in the formation of acentric crystals of diarylurea and derivatives. In our case, the assumption that hydrogen bonds occur between NPO entities is based only on observed hydrogen-oxygen distances. According to the values of van der Waals atomic radii, referenced by Nyburg and Faerman,²¹ the van der Waals contacts between hydrogen and oxygen atoms should have

**Fig. 1** (*a,b*) Projection of cadmium chloride complex structure displaying a two-dimensional aggregation of octahedra chains through long hydrogen bonds

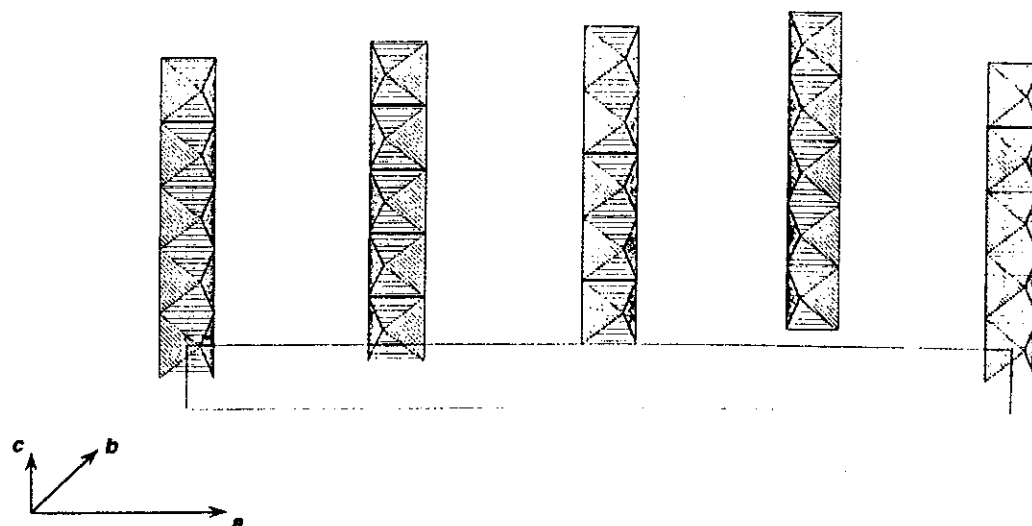


Fig. 2 Octahedra polymeric chains developed along the c direction having a twofold symmetry

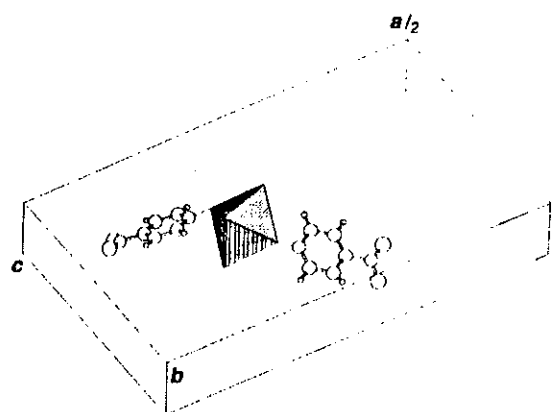


Fig. 3 Sketch of a unitary motif from a $(\text{NPO})_2\text{CdCl}_2$ chain, forming an elementary non-linear entity

an average value of 2.54 Å. H—O distances of 2.32(4) and 2.34(5) Å (Table 3) are less than the sum of van der Waals radii. Taking into account that the hydrogen atomic position determined by X-ray diffraction techniques is found to be closer to the carbon atom, shifted from the nucleus effective position, the H—O distances could still be reduced to less than 2.34 and 2.32 Å, using neutron diffraction techniques. Hence, the H—O distances reflect real hydrogen-bonding interactions.

The geometrical features of the CdCl_4O_2 octahedron are described in Table 3. Cd—Cl distances are shorter than those observed in the CdCl_2 layer crystal structure²² ($R\bar{3}m$, Cd—Cl = 2.74 Å). Cd—O(1) = 2.325(2) Å is a value currently observed in inorganic crystals where the covalent character of the Cd—O bond has been established. In the rock-salt CdO structure, Cd—O = 2.347 Å from NBS data.²³ The oxygen of the nitrosyl radical is a rich electron ligand able to form σ and π bonds with hybridized orbitals of transition metals (or metals close to transition metals). The connection between O(1) and N(1) through σ and π bonds has been established by charge-density studies on NPO molecular crystals.²⁴ In our case, O(1) is also connected to Cd and H(2) (long hydrogen bond). The bond angles around O(1) are remarkable: N(1)—O(1)—Cd = 127.9°; N(1)—O(1)—H(2) = 121.7° and Cd—O(1)—H(2) = 107.5° (sum of angles = 357.1°) suggesting an sp^2 hybridization state for O(1) with transfer of a p electron towards the t_{2g} orbital of Cd. So the possible

Table 2 Positional parameters, $B_{eq}/\text{\AA}^2$ for non-hydrogen atoms, $B_{iso}/\text{\AA}^2$ for hydrogen atoms refined isotropically and their estimated standard deviations in parentheses*

atom	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
bis(4-nitropyridine <i>N</i>-oxide) cadmium chloride				
Cd	0.000	0.000	0.000	1.975(4)
Cl	0.03325(2)	0.04119(6)	0.4964(4)	2.43(1)
C(1)	0.96331(6)	0.2462(2)	0.297(1)	2.34(6)
C(2)	0.94029(8)	0.2834(2)	0.419(1)	2.67(7)
C(3)	0.91655(7)	0.2407(3)	0.372(1)	2.57(6)
C(4)	0.91546(7)	0.1629(3)	0.204(1)	2.62(7)
C(5)	0.93874(7)	0.1278(2)	0.081(1)	2.48(6)
N(1)	0.96233(6)	0.1703(2)	0.119(1)	2.13(5)
N(2)	0.89173(7)	0.2804(3)	0.497(2)	3.63(7)
O(1)	0.98413(5)	0.1403(2)	-0.018(1)	2.96(5)
O(2)	0.89376(8)	0.3426(3)	0.693(2)	6.0(1)
O(3)	0.87056(7)	0.2493(3)	0.417(2)	6.3(1)
H(1)	0.898(1)	0.134(3)	0.16(2)	1(1)
H(2)	0.980(9)	0.271(3)	0.35(1)	1(1)
H(3)	0.937(1)	0.071(4)	-0.04(2)	3(1)
H(4)	0.937(1)	0.324(4)	0.50(3)	5(2)
bis(4-nitropyridine <i>N</i>-oxide)cadmium iodide dihydrate				
Cd	0.000	0.000	0.000	2.589(8)
I	0.89613(3)	0.10022(6)	0.81744(3)	3.091(6)
C(1)	0.4225(5)	0.121(1)	0.2338(4)	3.8(1)
C(2)	0.4229(6)	0.144(1)	0.3364(5)	4.5(1)
C(3)	0.3617(6)	0.313(1)	0.3747(4)	4.0(1)
C(4)	0.2985(6)	0.454(1)	0.3157(5)	4.3(1)
C(5)	0.3001(5)	0.426(1)	0.2147(4)	3.6(1)
N(1)	0.3618(4)	0.2616(7)	0.1764(3)	2.68(8)
N(2)	0.3626(6)	0.343(1)	0.4842(4)	6.3(2)
O(1)	0.3643(3)	0.2439(6)	0.0779(3)	2.98(7)
O(2)	0.4313(7)	0.240(1)	0.5329(4)	9.6(2)
O(3)	0.2989(7)	0.471(1)	0.5168(4)	10.8(2)
H(1)	0.464(5)	0.02(1)	0.206(4)	2(1)
H(2)	0.471(5)	0.04(1)	0.383(5)	3(2)
H(4)	0.248(6)	0.56(1)	0.350(5)	3(2)
H(5)	0.241(5)	0.49(1)	0.188(5)	3(2)
O(w)	0.3628(3)	0.7926(7)	0.0118(3)	4.44(9)
H(w1)	0.288(5)	0.78(1)	-0.011(4)	2(1)
H(w2)	0.364(5)	0.89(1)	0.029(5)	3(2)

$$*B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_j \sum_j B_{ij} a_i a_j$$

extension of a π molecular orbital of NPO to the Cd increases the conjugation path and could enhance the molecular hyperpolarisabilities of such a complex with respect to that of the NPO molecule. The bridging of the non-linear organic entities through transition metals has been already achieved

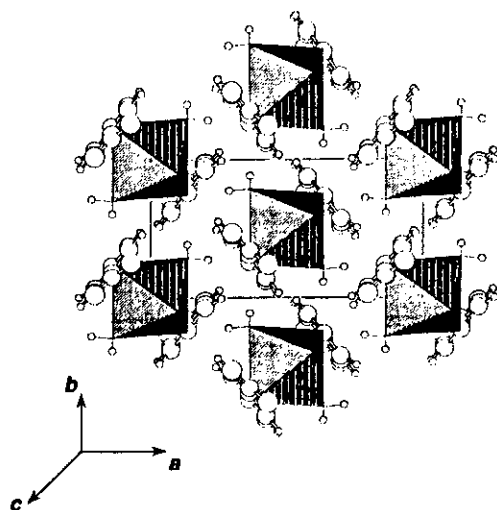


Fig. 4 (a,b) Projection of cadmium iodide dihydrate complex structure

with small molecules such as urea and thiourea.¹⁰⁻¹² The use of NPO or similar organic molecules containing multiple conjugated bonds is a new step of engineering. The difficulty rests in the choice of an inorganic host matrix that can simultaneously result in non-centrosymmetry, strong connections of organic molecules and the preservation of their molecular hyperpolarisabilities.

Bis(4-nitropyridine *N*-oxide)cadmium Iodide Dihydrate

In contrast to the previous structure, which exhibits octahedra chains developed along twofold axes, this arrangement is built-up of centrosymmetrical discrete octahedral units connected through a short-hydrogen-bond network originating from water molecules (Fig. 4 and 5). Inorganic layers of octahedra alternate with double layers of NPO molecules. Long hydrogen bonds (Table 3) occur between two paired NPO molecules (Fig. 6). The iodine atoms ($V \approx 80 \text{ \AA}^3$), larger than the chlorine in the cadmium chloride complex, displace the large NPO molecules away from the cadmium atom to a distance $\text{Cd}-\text{O}(1) = 2.481(4) \text{ \AA}$ [$\text{Cd}-\text{O}(1) = 2.325(2) \text{ \AA}$ observed in $(\text{NPO})_2\text{CdCl}_2$].

Note the following with regard to bonds around the O(1) oxygen atom that connects the NPO molecule to the cadmium atom: O(1) has a tetrahedral neighbourhood based on N(1), Cd, H(w1), H(w2) [$\text{H}(w) = \text{hydrogen atom of water molecule}$]; the bond angles $\text{H}(w1)-\text{O}(1)-\text{Cd} = 108.9^\circ$, $\text{H}(w1)-\text{O}(1)-\text{N}(1) = 112.9^\circ$, $\text{H}(w1)-\text{O}(1)-\text{H}(w2) = 88.4^\circ$, $\text{H}(w2)-\text{O}(1)-\text{Cd} = 117.8^\circ$, $\text{H}(w2)-\text{O}(1)-\text{N}(1) = 111.4^\circ$, $\text{N}(1)-\text{O}(1)-\text{Cd} = 114.5^\circ$, reveal an sp^3 hybridization of O(1). As a consequence, the $\text{Cd}-\text{O}(1)$ and $\text{N}(1)-\text{O}(1)$ distances are lengthened compared to their equivalents in the cadmium chloride complex (Table 3) in which O(1) exhibits sp^2 orbitals and π bonds with N(1) and Cd. $\text{N}-\text{O} = 1.297 \text{ \AA}$ in molecular crystals²⁴ of 4-nitropyridine-*N*-oxide, $\text{N}(1)-\text{O}(1) = 1.334(5) \text{ \AA}$ reflects an attenuation of the π -bond character of nitrosyl group. In the cadmium iodide dihydrate complex the extension of the NPO molecular orbital to cadmium is ineffective. The distortion of the CdCl_4O_2 octahedron having a twofold local symmetry (Fig. 3) in the cadmium chloride complex due to the π -bond character of the $\text{Cd}-\text{O}$ bonds, in contrast to the centrosymmetrical CdI_2O_4 octahedron in the cadmium iodide dihydrate complex in which long $\text{Cd}-\text{O}$ bonds occur, could explain the origin of non-centrosymmetry of the crystal structure. Further information, based on structural data, of associations between NPO molecules and CdBr_2 , CdBrCl

Table 3 Main interatomic distances/ $\text{\AA}$, bond angles/degrees and their e.s.d.s

bis(4-nitropyridine <i>N</i> -oxide)cadmium chloride octahedral site				
Cd—Cl	2.613(1)	Cl—Cd—Cl	93.71(4)	
Cd—Cl	2.593(1)	Cl—Cd—Cl	85.87(3)	
Cd—O(1)	2.325(2)	Cl—Cd—Cl	179.58(4)	
		Cl—Cd—Cl	86.70(4)	
		Cl—Cd—O(1)	89.6(1)	
		Cl—Cd—O(1)	90.4(1)	
		Cl—Cd—O(1)	92.1(1)	
		Cl—Cd—O(1)	87.9(1)	
		O(1)—Cd—O(1)	176.6(2)	
		Cd—Cl—Cd	93.7(3)	
4-nitropyridine <i>N</i> -oxide molecule				
C(1)—C(2)	1.368(5)	C(2)—C(1)—N(1)	120.4(3)	
C(1)—N(1)	1.361(5)	C(2)—C(1)—H(2)	120(3)	
C(1)—H(2)	0.94(4)	N(1)—C(1)—H(2)	120(3)	
C(2)—C(3)	1.370(6)	C(1)—C(2)—C(3)	118.5(4)	
C(2)—H(4)	0.73(6)	C(1)—C(2)—H(4)	136(5)	
C(3)—C(4)	1.371(6)	C(3)—C(2)—H(4)	106(5)	
C(3)—N(2)	1.463(6)	C(2)—C(3)—C(4)	121.5(4)	
C(4)—C(5)	1.367(5)	C(2)—C(3)—N(2)	119.1(4)	
C(4)—H(1)	0.99(5)	C(4)—C(3)—N(2)	119.4(4)	
C(5)—N(1)	1.359(5)	C(3)—C(4)—C(5)	119(4)	
C(5)—H(3)	1.00(6)	C(3)—C(4)—H(1)	121(3)	
N(1)—O(1)	1.295(4)	C(5)—C(4)—H(1)	120(3)	
N(2)—O(2)	1.226(7)	C(4)—C(5)—N(1)	120.3(4)	
N(2)—O(3)	1.202(6)	C(4)—C(5)—H(3)	114(3)	
		N(1)—C(5)—H(3)	125(3)	
		C(1)—N(1)—C(5)	120.5(3)	
		C(1)—N(1)—O(1)	118.9(3)	
		C(5)—N(1)—O(1)	120.6(3)	
		C(3)—N(2)—O(2)	117.4(4)	
		C(3)—N(2)—O(3)	119(5)	
		O(2)—N(2)—O(3)	123.1(5)	
hydrogen bonds				
D—H···A	D···H	H···A	D···A	D—H···A
C(4)—H(1)···O(2)	0.99(5)	2.34(5)	3.30(6)	166(4)
C(1)—H(2)···O(1)	0.94(4)	2.32(4)	3.241(4)	168(4)
bis(4-nitropyridine <i>N</i> -oxide)cadmium iodide dihydrate octahedral site				
Cd—I	2.7618(3)	I—Cd—I	180.00(0)	
Cd—O(1)	2.481(4)	I—Cd—O(1)	91.29(8)	
Cd—O(w)	2.396(4)	I—Cd—O(1)	88.71(8)	
		I—Cd—O(w)	92.7(1)	
		I—Cd—O(w)	87.3(1)	
		O(1)—Cd—O(1)	180.00(0)	
		O(1)—Cd—O(w)	89.4(1)	
		O(1)—Cd—O(w)	90.6(1)	
		O(w)—Cd—O(w)	180.00(0)	
water molecule				
O(w)—H(w1)	0.92(6)	H(w1)—O(w)—H(w2)	103(7)	
O(w)—H(w2)	0.615(7)			
4-nitropyridine <i>N</i> -oxide molecule				
C(1)—C(2)	1.390(9)	C(2)—C(1)—N(1)	119.5(6)	
C(1)—N(1)	1.332(7)	C(2)—C(1)—H(1)	122(4)	
C(1)—H(1)	0.88(6)	N(1)—C(1)—H(1)	119(4)	
C(2)—C(3)	1.364(9)	C(1)—C(2)—C(3)	118.2(6)	
C(2)—H(2)	1.04(7)	C(1)—C(2)—H(2)	121(4)	
C(3)—C(4)	1.361(9)	C(3)—C(2)—H(2)	121(4)	
C(3)—N(2)	1.487(8)	C(2)—C(3)—C(4)	121.9(6)	
C(4)—C(5)	1.375(2)	C(2)—C(3)—N(2)	119.2(6)	
C(4)—H(4)	0.98(7)	C(4)—C(3)—N(2)	118.8(6)	
C(5)—N(1)	1.341(7)	C(3)—C(4)—C(5)	117.9(6)	
C(5)—H(5)	0.86(6)	C(3)—C(4)—H(4)	116(4)	
N(1)—O(1)	1.334(5)	C(5)—C(4)—H(4)	126(4)	
N(2)—O(2)	1.19(1)	C(4)—C(5)—N(1)	120.4(6)	
N(2)—O(3)	1.17(1)	C(4)—C(5)—H(5)	107.7(5)	
		N(1)—C(5)—H(5)	128(5)	
		C(1)—N(1)—C(5)	122.0(5)	
		C(1)—N(1)—O(1)	119.4(4)	
		C(5)—N(1)—O(1)	118.5(4)	

Table 3 (continued)

	C(3)—N(2)—O(2)	117.2(7)
	C(3)—N(2)—O(3)	118.5(6)
	O(2)—N(2)—O(3)	124.3(6)
hydrogen bonds		
D—H...A	D—H	H...A
O(w)—H(w1)...O(1)	0.92(6)	1.97(6)
O(w)—H(w2)...O(1)	0.61(7)	2.26(7)
C(2)—H(2)...O(2)	1.04(7)	2.29(7)
	D...A	D...H...A
	2.881(5)	172(6)
	2.868(6)	174(8)
	3.33(1)	171(6)

and CdF_2 host matrices should be obtained to determine the relationship between the octahedron distortion and the non-centrosymmetrical packing.

Conclusions

The anchorage of NPO molecules onto CdCl_2 and CdI_2 frameworks through metal-oxygen bonds occurring usually in inorganic crystals could be extended to numerous matrices containing transition metals. The main result of this crystal-

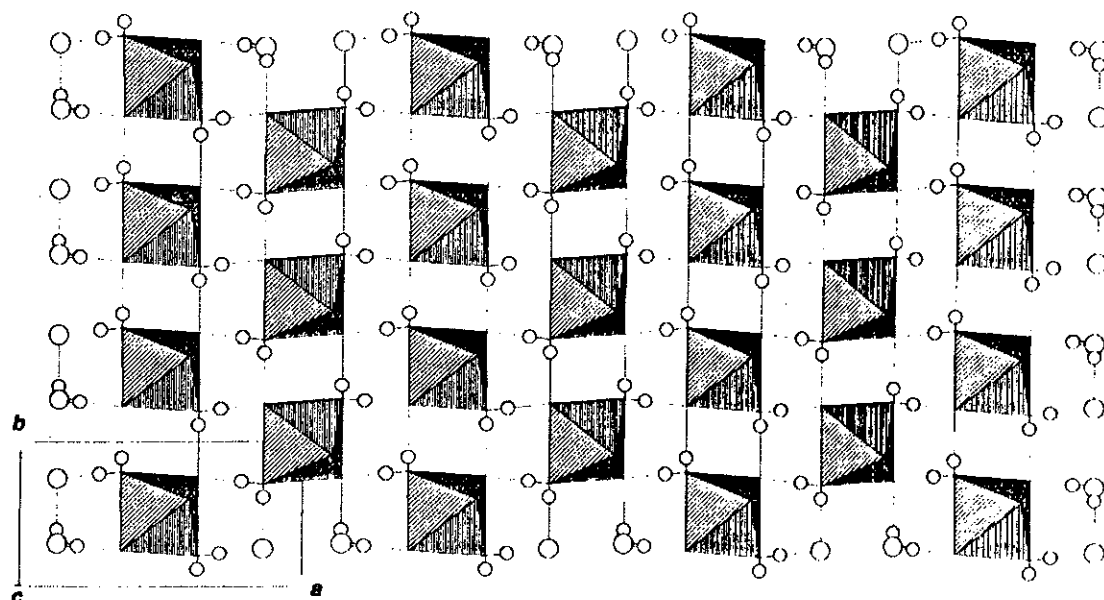


Fig. 5 CdI_2O_4 octahedra subnetwork bridged through short hydrogen bonds

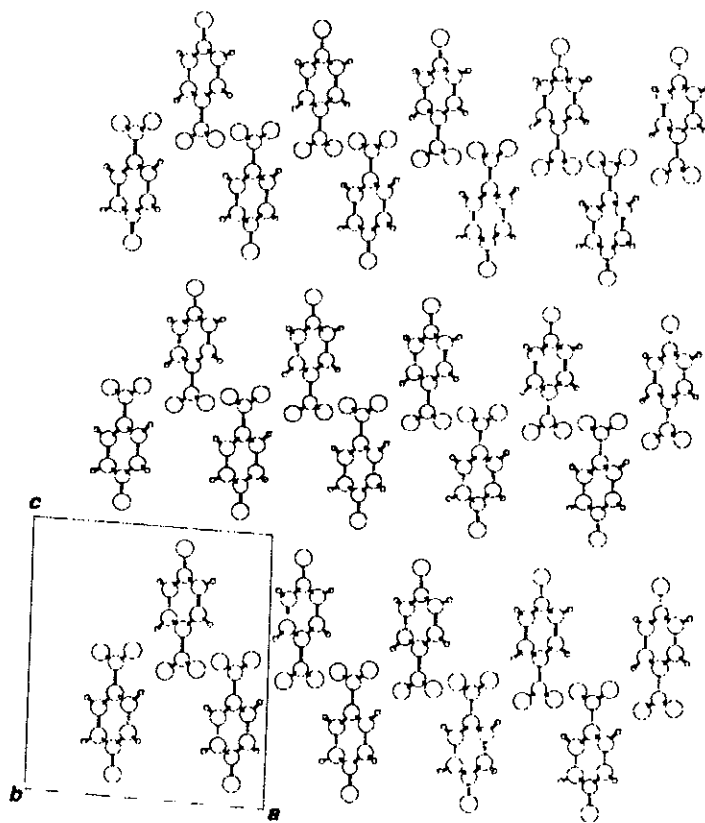


Fig. 6 Organic layers of paired NPO molecules cohesive through long hydrogen bonds

engineering strategy is the building of a polymeric organic-inorganic framework in which the π molecular orbital of the guest molecule has been extended to the inorganic moiety, inducing a new non-linear entity.

The authors are grateful to Dr. Roland Hierle for SHG powder tests performed at Département d'électronique quantique et moléculaire, C.N.E.T., B.P. 107, 92225 Bagneux Cedex, France and to France-Télécom in supporting this work (contrat 509897).

References

- 1 J. Zyss and J. L. Oudar, *Phys. Rev. A*, 1982, **26**(4), 2028.
- 2 R. Masse and J. Zyss, *Molec. Eng.*, 1991, **1**, 141.
- 3 S. J. Geib, S. C. Hirst, C. Vincent and A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1283.
- 4 J. Zyss, R. Masse, M. Bagieu-Beucher and J. P. Levy, *Adv. Mater.*, 1993, accepted for publication.
- 5 J. R. Lechat, R. H. de Almeida Santos and W. A. Bueno, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1981, **37**, 1478.
- 6 M. C. Etter, Z. Urbanczyk-Lipowska, M. Zia-Ebrahimi and T. W. Panunto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 8415.
- 7 J. S. Murray, M. Edward Grice, P. Politzer and M. C. Etter, *Molec. Eng.*, 1991, **1**, 75.
- 8 M. C. Etter and K. S. Huang, *Chem. Mater.*, 1992, **4**, 824.
- 9 D. Xu, M. M. Jiang, X. T. Tao, Z. S. Shao, J. T. Lin and B. H. T. Chai, *Growth, Characterization and Applications of Laser Host and Nonlinear Crystals*, *SPIE*, vol. 1104, 1989, 188.
- 10 D. R. Yuan, N. Zhang, W. T. Yu, D. Xu, X. T. Tao and M. H. Jiang, *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials III*, *SPIE*, 1990, 1337, 394.
- 11 X. T. Tao, N. Zhang, D. R. Yuan, D. Xu, W. T. Yu and M. M. Jiang, *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials III*, *SPIE*, 1990, 1337, 385.
- 12 M. Zhang, M. H. Jiang, D. R. Yuan, D. Xu, Z. S. Shao and X. T. Tao, *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials III*, *SPIE*, 1990, 1337, 390.
- 13 M. Pierre, P. L. Baldeck, D. Block, R. Georges, H. P. Trommsdorff and J. Zyss, *Chem. Phys.*, 1991, **156**, 103.
- 14 J. Zyss, D. S. Chemla and J. F. Nicoud, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**(9), 4800.
- 15 M. Shiro, M. Yamakawa and T. Kubota, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1977, **33**, 1549.
- 16 P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain and J. P. Declercq, *MULTAN 77*, User Guide, University of York, England, and Louvain la Neuve, Belgium, 1977.
- 17 R. Steward, E. R. Davidson and W. T. Simpson, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1974, vol. IV, 2-2C.
- 18 Structure Determination Package, Version RSX 11M, 1977, Enraf-Nonius, Delft.
- 19 J. M. Cense, *Tetrahedron Computer Methodology*, 1989, vol. 2, 1, 65.
- 20 S. K. Kurtz and T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, 1968, **39**, 3798.
- 21 S. C. Nyburg and C. M. Faerman, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1985, **41**, 274.
- 22 R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Wiley, New York, 2nd edn., 1965, vol. 1, p. 270.
- 23 National Bureau of Standards, Circular 539, 1953, vol. II, p. 27.
- 24 Y. Wang, R. H. Blessing, F. K. Ross and P. Coppens, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1976, **32**, 572.

Paper 2/0645811; Received 22nd November, 1992

III - La 4-méthoxypyridine-N-oxyde

III. 1 - La 4-méthoxypyridine-N-oxyde monohydratée

Préparation chimique :

La 4-nitropyridine-N-oxyde monohydrate, produit commercial (Aldrich-Chemie, D-7924 Steinheim, pureté : 99%) est recristallisée à température ambiante dans l'eau. Des monocristaux parallélépipédiques de dimensions 2 x 1 x 0,8mm³ sont aisément obtenus.

Résultats expérimentaux :

La maille affinée est la suivante :

$$\begin{aligned} a &= 7,138(3)\text{\AA} \\ b &= 12,075(7)\text{\AA} \\ c &= 16,326(7)\text{\AA} \\ V &= 1407(2)\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

Le groupe d'espace est déduit des règles d'extinction de la collecte d'intensités : Pcab. La géométrie des liaisons hydrogène est donnée dans le tableau suivant (distance maximale H—O = 2,54Å) :

liaison hydrogène	D—H	H ---- A	D----A	$\widehat{\text{D—H --- A}} (^{\circ})$
C1—H1----O2	0,96(4)	2,56(4)	3,334(5)	138(3)
C2—H2----Ow	0,90(3)	2,40(3)	3,296(5)	174(3)
Ow—Hw1----O1	0,89(4)	1,88(4)	2,774(4)	178(4)
Ow—Hw2----O1	0,89(4)	1,88(4)	2,765(4)	176(4)

Commentaire :

La structure se présente sous la forme d'un empilement de molécules de 4-méthoxypyridine-N-oxyde parallèles au plan (b, c), superposées suivant la direction a (figure 48). Ces couches de molécules organiques sont la conséquence des effets des

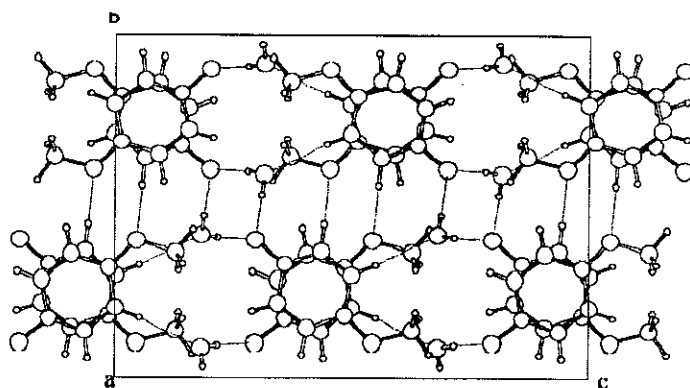


Figure 48 : projection selon **a** de la structure $C_6H_7NO_2, H_2O$

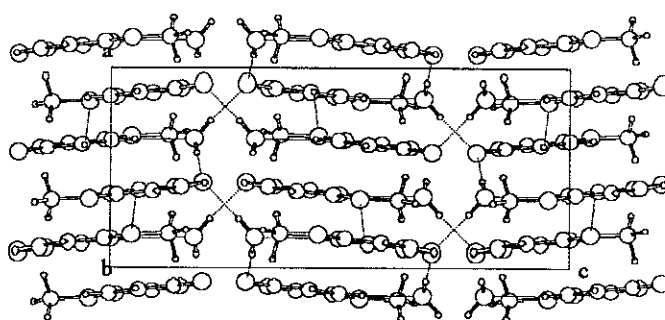


Figure 49 : projection selon **b** de la structure $C_6H_7NO_2, H_2O$

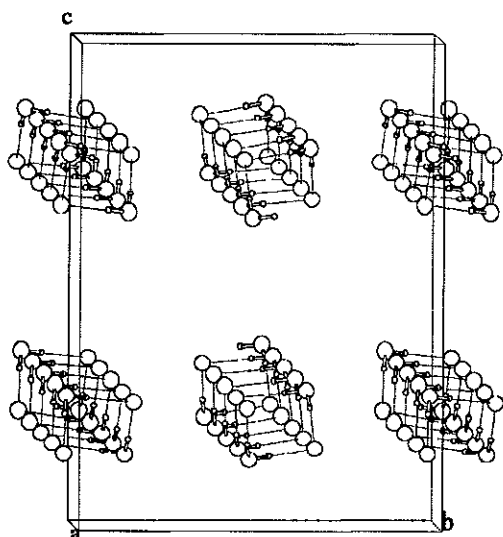


Figure 50 : réseau constitué par l'eau et l'oxygène du radical N-oxyde

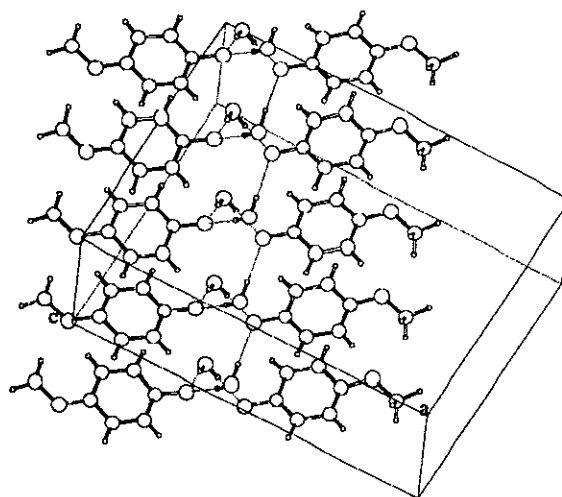


Figure 51 : enchaînement des molécules de $C_6H_7NO_2$ autour des molécules d'eau

miroirs "a" du groupe spatial situés parallèlement au plan (a, c), en $b = 1/4$ et $b = 3/4$. Les molécules de MPO sont reliées entre elles par une liaison hydrogène longue du type C—H---O qui permet d'augmenter la cohésion du cristal suivant la direction **a** perpendiculaire aux couches de C₆H₇NO₂. Cette cohésion est principalement assurée par deux liaisons hydrogène très courtes issues des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau, vers l'atome d'oxygène du radical N-oxyde. Ces deux atomes d'hydrogène jouent un rôle similaire dans la structure, les caractéristiques des deux liaisons hydrogène issues de ceux-ci étant identiques au centième d'angström près. La figure 49 montre comment ces deux liaisons hydrogène forment un maillage de la structure, composé de deux sous-réseaux [(C₆H₇NO₂)₂(H₂O)₂]_n (si nous ne tenons pas compte de la liaison hydrogène très longue C1—H1—O2) qui s'interpénètrent. La figure 50 montre l'enchaînement des molécules d'eau couplées par l'atome d'oxygène du radical N-oxyde autour des axes 2₁. L'environnement de ce réseau d'eau est composé de demi-arêtes de poisson centrosymétriques tel qu'elles ont été définies dans la première partie de ce travail. Les atomes d'oxygène de l'eau et du radical N-oxyde possèdent un état d'hybridation sp² dont les caractéristiques géométriques sont les suivantes :

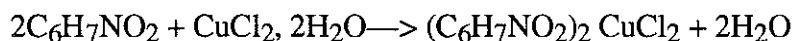
N—O1---Hw1	118(1)	Hw1—Ow—Hw2	116(4)
N—O1---Hw2	121(1)	Hw1—Ow---H2	124(3)
Hw1---O1---Hw2	115(2)	Hw2—Ow---H2	118(3)

Cette structure dérivée de la 4-méthoxypyridine-N-oxyde possède, de même que la 4-nitropyridine-N-oxyde, une grande similitude avec les structures des sels de 2-amino-5-nitropyridinium. Nous retrouvons de nouveau une structure en demi-arêtes de poisson.

III. 2 - Le chlorure de cuivre de la bis (4-méthoxy-pyridine-N-oxyde)

Préparation chimique :

4cc de solution aqueuse contenant 0,004 mole de 4-méthoxypyridine-N-oxyde sont préparés à 60°C. 0,004 mole de chlorure de cuivre dihydraté est ensuite ajoutée à la solution. Après une lente évaporation à température ambiante, des prismes allongés vert foncé de dimensions 3 x 5 x 0,3mm³ cristallisent selon la réaction suivante :



Résultats expérimentaux :

La maille affinée est la suivante :

$$\begin{aligned} a &= 6,745(3) \text{ \AA} \\ b &= 6,868(3) \text{ \AA} \\ c &= 8,937(5) \text{ \AA} \\ \alpha &= 104,44(4)^\circ \\ \beta &= 107,05(5)^\circ \\ \gamma &= 99,62(3)^\circ \\ V &= 370,2(8) \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Le groupe d'espace est déduit de la résolution de la structure: $P\bar{1}$. La géométrie des liaisons hydrogène est donnée dans le tableau suivant (distance maximale H—O = 2,54 Å, distance maximale Cl—H = 2,81 Å) :

liaison hydrogène	D—H	H ---- A	D----A	D—H --- A (°)
C2—H2----Cl	1,03(6)	2,78(6)	3,589(6)	134(5)
C4—H4----Cl	0,92(5)	2,72(5)	3,624(6)	169(5)
C6—H6----Cl	1,0(1)	2,8(1)	3,752(8)	170(8)
C6—H7----O1	0,97(6)	2,53(8)	3,413(9)	152(7)
C5—H5----O2	0,95(7)	2,59(7)	3,481(7)	157(6)

Commentaire :

Les atomes de cuivre sont situés sur les centres de symétrie de la maille triclinique (en 0,0,0). Ils possèdent un environnement carré composé de deux atomes de chlore (Cu—Cl = 2,236(2) Å pour une distance maximale théorique de 2,53 Å) et de deux atomes d'oxygène du radical N-oxyde de la MPO (Cu—O = 1,942(4) Å pour une distance maximale théorique de 2,53 Å). Les molécules organiques sont toutes orientées parallèlement au plan (a, c) et dans la direction a - c. Le réseau organique se présente donc sous une forme très anisotrope (Figure 52). Ce réseau de molécules MPO s'organise en couples (C₆H₇NO₂)₂. Une liaison hydrogène C6—H7----O1 longue (distance hydrogène—oxygène de 2,53 Å) intervient entre molécules d'un même couple. Trois liaisons hydrogènes C—H----Cl longues (distance hydrogène—chlore comprise entre 2,72 et 2,8 Å) relient ces couples à la matrice minérale CuCl₂. Une liaison hydrogène C5—H5----O2 très longue (distance hydrogène—oxygène du groupement méthoxy de 2,59 Å) intervient entre deux couples (C₆H₇NO₂)₂.

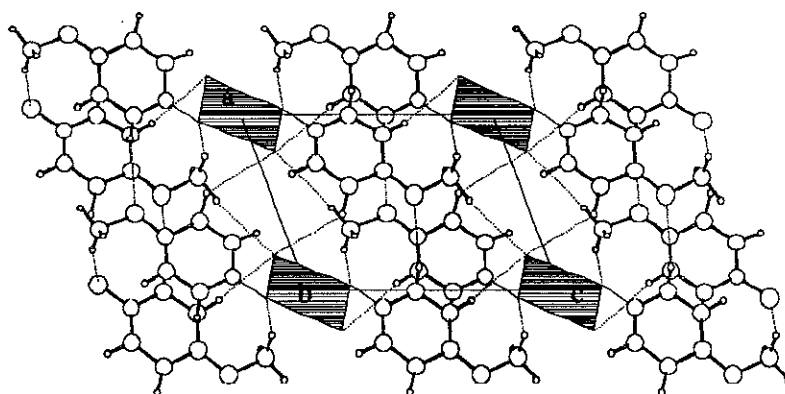


Figure 52 : projection selon l'axe **b** de $(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2)_2 \text{CuCl}_2$

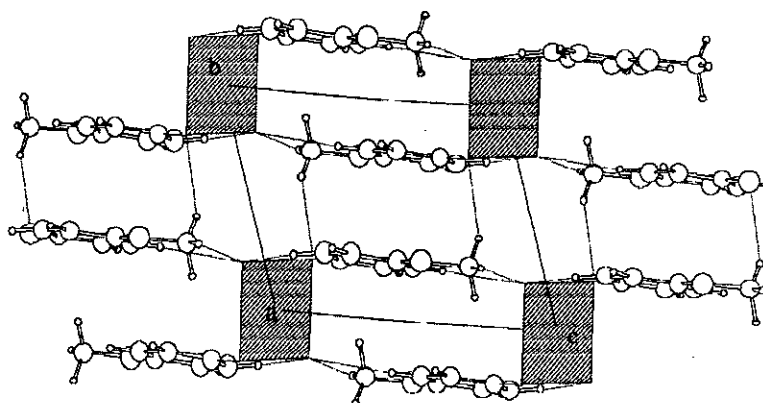


Figure 53 : projection selon l'axe **a** de $(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2)_2 \text{CuCl}_2$

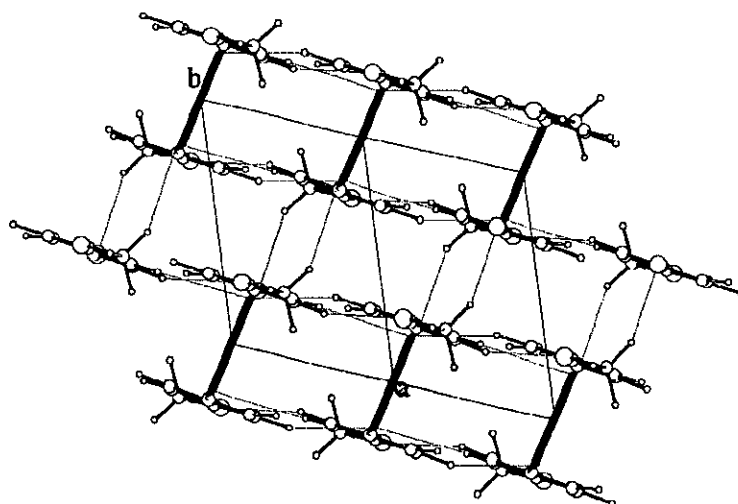


Figure 54 : projection selon la direction $(-1\ 0\ 1)$ de la structure

La géométrie des liaisons issues des deux atomes d'oxygène de la molécule MPO montre l'état d'hybridation sp^2 des orbitales de ces atomes :

N—O1----Cu	121,5(3)	N—O1----H7	113(4)	Cu—O1----H7	124(2)
C3—O2—C6	116,0(5)	C3—O2----H5	131(2)	C6—O2----H5	111(2)

La liaison hydrogène C5—H5----O2 très longue ($d_{H-A} = 2,59\text{\AA}$) donnée dans le tableau de liaisons hydrogène est justifiée par le caractère accepteur d'hydrogène de l'atome d'oxygène du groupement méthoxy et par l'état d'hybridation de l'atome d'oxygène qui nécessite un troisième voisin.

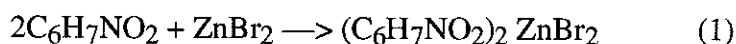
Les entités CuCl_2O_2 centrosymétriques sont éloignées les unes des autres (distance minimum : O1—O1 = $5,21\text{\AA}$ environ). Les figures 52 et 53 montrent l'existence d'un motif en demi-arêtes de poisson centrosymétriques du type Ib décrit dans le chapitre sur les sels de 2-amino-5-nitropyridinium.

La principale différence avec la structure de $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2 \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est évidemment l'absence de molécule d'eau qui rend la structure plus compacte. Cette compacité peut rendre une structure non centrosymétrique dérivée de la 4-méthoxypyridine-N-oxyde plus efficace en génération de second harmonique que son équivalente dérivée de la 4-nitropyridine-N-oxyde. Les structures possèdent néanmoins des similitudes dans leurs arrangements. Les figures 40 et 52 montrent le même type de demi-arêtes de poisson et les figures 38 et 54 les mêmes entités $\text{CuCl}_2 (\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2$ isotype du $\text{ZnI}_2 (\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3)_2$ et $\text{CuCl}_2 (\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2)_2$.

III. 3 - Bromure et iodure de zinc de la bis (4-méthoxy-pyridine-N-oxyde)

Préparation chimique :

0,002 mole de 4-méthoxypyridine-N-oxyde est dissoute dans 10cc de solution contenant 0,002 mole de bromure de zinc. Après évaporation lente à température ambiante, des prismes blancs allongés de dimensions allant jusqu'à $2 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$ apparaissent suivant la réaction :



La même méthode de préparation conduit à l'obtention de prismes allongés jaune de dimensions 0,2 x 0,4 x 0,2mm³, suivant la réaction :



Résultats expérimentaux :

La maille du composé (1) affinée est la suivante :

$$\begin{aligned} a &= 7,196(2)\text{\AA} \\ b &= 8,552(8)\text{\AA} \\ c &= 14,14(1)\text{\AA} \\ \alpha &= 101,68(8)^\circ \\ \beta &= 103,68(5)^\circ \\ \gamma &= 83,26(5)^\circ \\ V &= 825(2)\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

La maille du composé issu de la réaction (2) est la suivante :

$$\begin{aligned} a &= 7,428(5)\text{\AA} \\ b &= 8,71(2)\text{\AA} \\ c &= 14,388(9)\text{\AA} \\ \alpha &= 99,5(1)^\circ \\ \beta &= 102,69(5)^\circ \\ \gamma &= 81,2(1)^\circ \\ V &= 889(2)\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

Le groupe d'espace est déduit de la résolution de la structure: $P\bar{1}$.

La géométrie des liaisons hydrogène est donnée dans le tableau suivant (distance maximale H—O = 2,54Å, distance maximale Br—H = 2,96Å) :

liaison hydrogène	D—H	H ---- A	D----A	$\widehat{\text{D—H --- A}} \text{ (}^\circ\text{)}$
C12—H12----Br1	0,94(6)	2,87(7)	3,642(8)	104(3)
C24—H24----Br2	1,19(9)	2,70(8)	3,739(8)	146(5)
C11—H11----O11	1,00(8)	2,43(8)	3,40(1)	163(5)
C21—H21---O11	0,94(6)	2,45(5)	3,320(8)	153(5)
C15—H15----O21	0,95(6)	2,46(6)	3,305(7)	147(6)

Les angles des liaisons hydrogène, dans lesquelles l'atome de brome joue le rôle d'accepteur sont faibles, de même que pour la liaison C15—H15----O21. Ces atomes de brome possèdent d'autres voisins plus éloignés qui ne sont pas signalés dans ce tableau de liaisons hydrogène. Les distances et les angles observés sont les suivants :

H15----Br1 = 3,163Å	C15—H15----Br1 = 122,5°
H162----Br2 = 3,063Å	C16—H162----Br2 = 149,3°
H163----Br2 = 3,040Å	C16—H163----Br2 = 139,7°

De telles interactions, très longues, justifient les écarts des caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène aux valeurs habituelles.

Les études du composé issu de la réaction (2) n'ont pas été poursuivies, l'iodure étant isotype du bromure.

Commentaire :

L'atome lourd de la structure, le zinc, possède quatre voisins disposés sur les sommets d'un tétraèdre. Ce tétraèdre possède la symétrie T_d . Deux sommets sont occupés par les atomes de brome, les deux autres sommets étant occupés par les atomes d'oxygène du radical N-oxyde de deux molécules de 4-méthoxypyridine-N-oxyde indépendantes (figure 55). La géométrie du tétraèdre est la suivante :

Distance maximale Zn—O = 2,28Å, distance maximale Zn—Br = 2,7Å.

Zn—Br1	2,337(1)	Br1—Zn—Br2	122,04(5)
Zn—Br2	2,368(1)	Br1—Zn—O11	107,0(2)
Zn—O11	2,016(5)	Br1—Zn—O21	110,8(1)
Zn—O21	1,983(5)	Br2—Zn—O11	106,6(2)
		Br2—Zn—O21	105,1(2)
		O11—Zn—O21	104,1(2)

Les molécules organiques sont reliées à la matrice minérale par l'atome d'oxygène du radical N-oxyde qui forme avec le zinc une liaison à caractère covalent. L'examen de la géométrie de l'environnement de cet atome d'oxygène nous montre l'état d'hybridation sp^2 de cet atome :

N—O1----Zn = 121,5(3)°	N—O1----H = 113(4)	Zn----O1----H = 124(2)
------------------------	--------------------	------------------------

La structure est donc composée de nouvelles entités $ZnBr_2 (C_6H_7NO_2)_2$. Ces entités sont reliées entre elles par trois liaisons hydrogènes du type C—H----O longues (distances hydrogène—accepteur comprises entre 2,43Å et 2,46Å) et deux liaisons du type C—H----Br longues (distances hydrogène—accepteur comprises entre 2,70Å et 2,87Å). Ce réseau tridimensionnel de cinq liaisons hydrogène longues assure la cohésion du cristal. La centrosymétrie de la structure est engendrée par l'arrangement des motifs $ZnBr_2 (C_6H_7NO_2)_2$ dont les molécules de MPO greffées sur deux $ZnBr_2$ différents se mettent en opposition (figure 56).

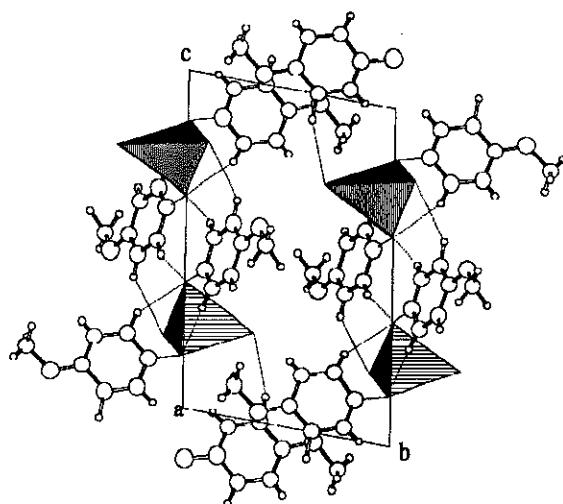


Figure 55 : projection selon **a** de la structure $(C_6H_7NO_2)_2 ZnBr_2$

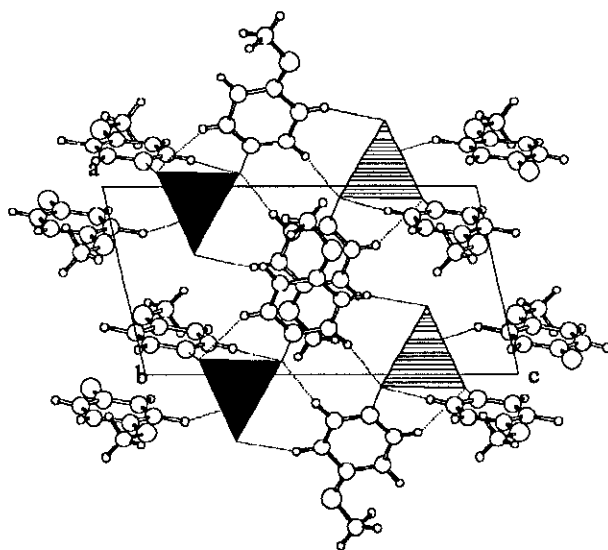


Figure 56 : projection selon **b** de la structure de $(C_6H_7NO_2)_2 ZnBr_2$

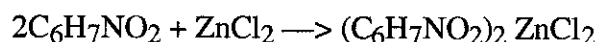
Conclusion :

Cette structure centrosymétrique possède néanmoins des particularités encourageantes pour la suite de l'étude : les cristaux se développent assez facilement en solution puisque nous avons obtenu des échantillon de dimensions de 2 x 2 x 1mm³ sans précaution particulière. D'autre part, cette structure est constituée d'unités ZnBr₂ (C₆H₇NO₂)₂ non centrosymétriques qui s'arrangent de façon centrosymétrique. Nous nous sommes donc rapprochés de la non-centrosymétrie avec la matrice d'halogénure de zinc.

III. 4 - Le chlorure de zinc de la bis(4-méthoxypyridine-N-oxyde)

Préparation chimique :

0,002 mole de 4-méthoxypyridine-N-oxyde est ajoutée à 10cc de solution contenant 0,002 mole de chlorure de zinc. Après évaporation lente à température ambiante, des cristaux de dimension 1,5 x 1 x 0,5mm³ apparaissent suivant la réaction :

Résultats expérimentaux :

La maille affinée est la suivante :

$$\begin{aligned} a &= 8,577(5)\text{\AA} \\ b &= 11,170(3)\text{\AA} \\ c &= 16,45(1)\text{\AA} \\ \beta &= 96,92(4)^\circ \\ V &= 1564(2)\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

Le groupe d'espace C2/c est déduit de la résolution de la structure. La géométrie des liaisons hydrogène est donnée dans le tableau suivant (distance maximale H—O = 2,54Å, distance maximale Cl—H = 2,81Å) :

liaison hydrogène	D—H	H ---- A	D----A	D—H --- A (°)
C4—H4----Cl	0,83(3)	2,76(3)	3,569(3)	164(2)
C1—H1----Cl	0,93(3)	2,90(3)	3,481(3)	121(2)
C6—H6----Cl	0,91(4)	2,91(4)	3,843(4)	177(3)
C6—H7----O1	0,96(3)	2,56(3)	3,433(4)	152(2)

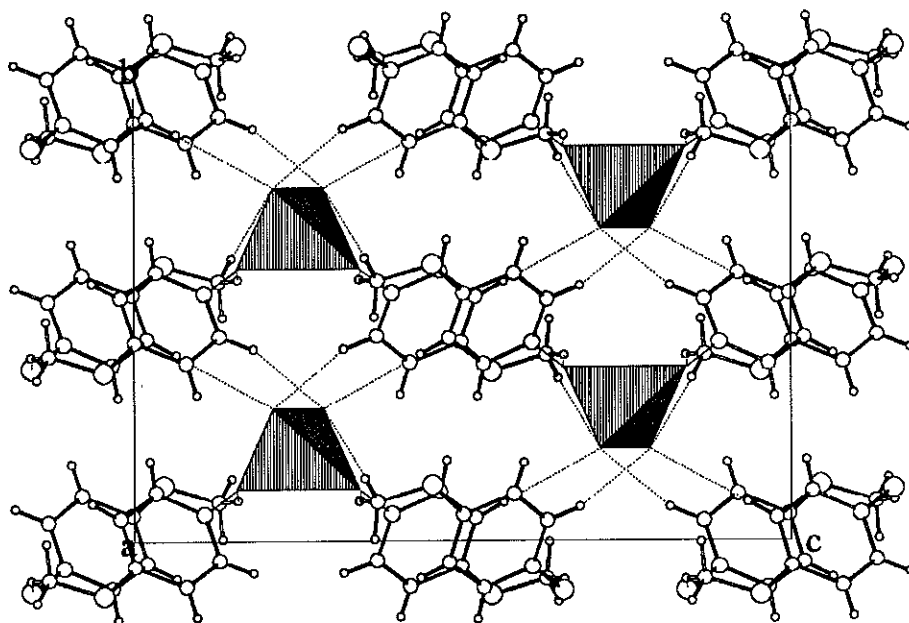


Figure 57 : Projection selon a de la structure de $(C_6H_7NO_2)_2 ZnCl_2$

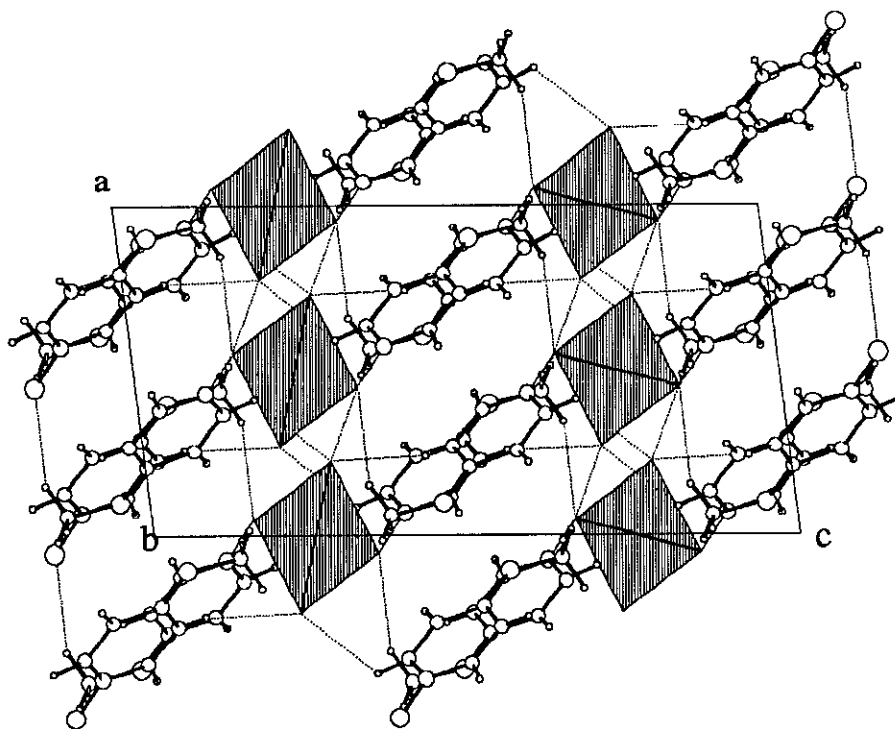


Figure 58 : la structure en couche du $(C_6H_7NO_2)_2 ZnCl_2$

Commentaire :

L'atome lourd de la structure, l'atome de zinc, est situé en position spéciale sur les axes 2 du groupe d'espace, c'est-à-dire en (0, y, 1/4). Cet atome possède une coordination 4. Deux atomes de chlore et deux atomes d'oxygène de deux molécules MPO entourent l'atome de zinc. Il est donc au centre d'un tétraèdre tout à fait comparable au tétraèdre ZnBr_2O_2 de la structure de $(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2)_2 \text{ZnBr}_2$:

Environnement de l'atome de zinc (distance maximale $\text{Zn—O} = 2,28\text{\AA}$, distance maximale $\text{Zn—Cl} = 3,55\text{\AA}$) situé sur l'axe 2:

$\text{Zn—Cl} = 2,2191(9)$	$\text{Cl—Zn—Cl} = 127,42(4)$
$\text{Zn—O1} = 1,975(2)$	$\text{Cl—Zn—O1} = 106,53(6)$
	$\text{Cl—Zn—O1} = 101,47(6)$
	$\text{O1—Zn—O1} = 113,9(1)$

L'étude de l'environnement de l'atome d'oxygène O1 montre son état d'hybridation sp^2 : $\text{Zn—O1—N} = 119,3(2)$, $\text{Zn—O1—H7} = 111,1(7)$, $\text{N—O1—H7} = 129,3(8)$. Nous avons formé une nouvelle entité à transfert de charge composée de deux molécules MPO reliées par un atome de zinc. Ce composé de coordination $\text{ZnCl}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2)_2$ possède un tétraèdre situé sur les axes binaires de la maille (figure 57) qui crée localement la non-centrosymétrie.

La figure 58 montre comment ces entités se positionnent les unes par rapport aux autres : trois liaisons hydrogène du type C—H—Cl (distances H—Cl situées entre 2,76 et 2,91 $\text{\AA}$) et une liaison hydrogène C6—H7—O1 relient une entité $\text{ZnCl}_2(\text{MPO})_2$ à sa voisine. L'arrangement atomique est très anisotrope, composé de couches de molécules MPO jointes entre elles par ces quatre liaisons hydrogène toutes situées dans le plan des tétraèdres (x, y, 1/4) et (x, y, 3/4). Ces quatre liaisons sont très longues mais contribuent à la cohésion du cristal. Grâce à la liaison C6—H7—O1 , le réseau organique peut aussi être décrit par des couples de 4-méthoxypyridine-N-oxyde superposés (figure 57) reliés entre eux par la matrice minérale ZnCl_2 .

Conclusion :

Comme le bromure de zinc de la 4-méthoxypyridine-N-oxyde, nous avons obtenu une nouvelle entité tétraédrique à transfert de charge localement non centrosymétrique. Ces entités se positionnent de manière centrosymétrique entre elles.

III. 5 - Non-centrosymétrie et 4-méthoxypyridine-N-oxyde

Les structures de la molécule de 4-méthoxypyridine-N-oxyde hydratée et de quatre composés d'addition ont été déterminées dans le but d'évaluer à travers les distances interatomiques ce qui conditionne l'apparition de la non-centrosymétrie ou de la centrosymétrie de l'empilement cristallin. Les caractéristiques cristallographiques de ces matériaux sont résumées ci-après :

Cristal	$C_6H_7NO_2$ H_2O	$(C_6H_7NO_2)_2$ $CuCl_2$	$(C_6H_7NO_2)_2$ $ZnBr_2$	$(C_6H_7NO_2)_2$ ZnI_2	$(C_6H_7NO_2)_2$ $ZnCl_2$
Groupe	Pcab	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	C2/c
a(Å)	7,138(3)	6,745(3)	7,196(2)	7,428(5)	8,577(5)
b(Å)	12,075(7)	6,868(3)	8,552(8)	8,71(2)	11,170(3)
c(Å)	16,326(7)	8,937(5)	14,14(1)	14,388(9)	16,45(1)
Angle (α)°		104,44(4)	101,68(8)	99,5(1)	
Angle (β)°		107,05(5)	103,68(5)	102,7(5)	96,92(4)
Angle (γ)°		99,62(3)	83,26(5)	81,2(1)	
V(Å ³)	1407(2)	370,2(8)	825(2)	889(2)	1564(2)
Références	Résultats non publiés.	(8)	Résultats non publiés.	Résultats non publiés.	Résultats non publiés.

Tous ces composés sont centrosymétriques et ne génèrent donc pas de signaux de second harmonique. Cependant, si nous comparons l'environnement de l'atome lourd (ou de la molécule d'eau) dans les différentes structures, la centrosymétrie de ces matériaux n'est pas toujours présente au niveau local. Les figures 59 et 60 montrent l'environnement de l'eau et du cuivre (plans carrés) dans les structures de $C_6H_7NO_2 \cdot H_2O$ et $(C_6H_7NO_2)_2 \cdot CuCl_2$. Les deux molécules organiques sont situées dans un même plan et peuvent se déduire l'une de l'autre par un centre de symétrie. Le cas contraire est observé dans les structures contenant des atomes de zinc (figure 61 et 62). L'environnement de l'atome de zinc étant tétraédrique, l'entité $(C_6H_7NO_2)_2 ZnX_2$ devient non centrosymétrique. C'est l'arrangement de ces entités entre elles qui crée la centrosymétrie à travers un réseau de liaisons hydrogène de type C—H----O.

Nous n'avons pas observé dans toutes ces structures les motifs en arêtes de poisson ou en demi-arêtes de poisson présentes dans les sels de 2-amino-5-nitropyridinium et dans les composés d'addition de la 4-nitropyridine-N-oxyde. Il semble que le dipôle de la molécule non écranté et la liaison hydrogène reliant l'atome d'oxygène du radical N-

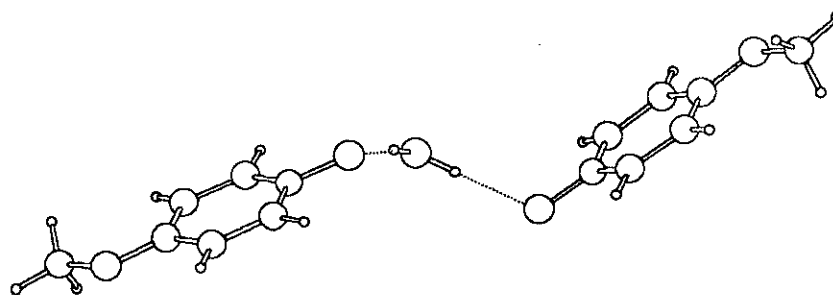


Figure 59 : environnement de la matrice H_2O dans le composé $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

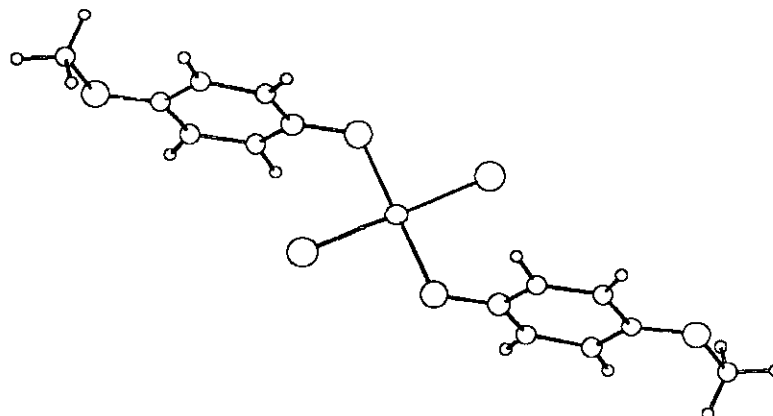


Figure 60 : environnement de la matrice CuCl_2 dans le composé $(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2)_2 \text{CuCl}_2$

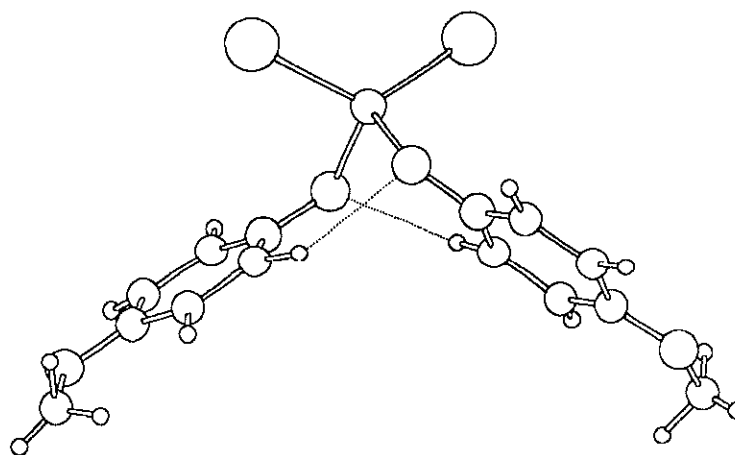


Figure 61 : environnement de la matrice ZnBr_2 dans le composé $(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2)_2 \text{ZnBr}_2$

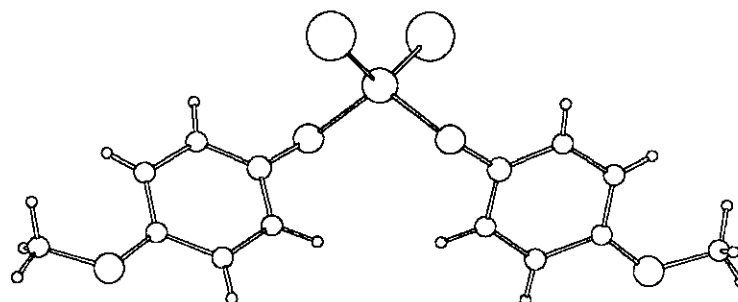


Figure 62 : environnement de la matrice ZnCl_2 dans le composé $(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2)_2 \text{ZnCl}_2$

oxyde à un atome d'hydrogène du groupe méthoxy, déterminent la centrosymétrie de ces structures.

D'autres matrices minérales d'halogénures ou de nitrates de cadmium, zinc, cobalt, cuivre, argent, plomb, nickel, fer, ainsi qu'un trihydrogénomonophosphate ont donné des composés d'addition cristallisés. Nous ne les avons pas étudiés sachant leur réponse en génération de second harmonique nulle. Les structures de $(C_6H_7NO_2)_2 ZnX_2$ montrent à travers le motif de base tétraédrique une voie d'ingénierie possible pour gagner la non-centrosymétrie de l'empilement : soit en changeant le groupe terminal méthoxy en éthoxy ou propoxy..., soit en remplaçant un atome d'halogénure par un radical hydroxy ou par tout atome non métallique apte à dissymétriser davantage les tétraèdres ZnO_2X_2 .

Une hypothèse peut expliquer la centrosymétrie de ces structures. Dans un premier temps, l'association métal—atome d'oxygène s'effectue grâce à des liaisons M—O très fortes. La 4-méthoxypyridine-N-oxyde possède un dipôle fondamental. Les interactions dipolaires conduisent ces entités à se disposer de façon centrosymétrique, formant ainsi un réseau consolidé par des liaisons hydrogène de type C—H----O. Exception faite du cas de la 4-méthoxypyridine-N-oxyde monohydrate, nous n'avons pas réussi à créer de réseau de liaisons hydrogène plus courtes capables de contraindre la structure à la non-centrosymétrie.

D'autre part, de même que pour les sels de 2-amino-5-nitropyridinium et la 4-nitropyridine-N-oxyde, il serait peut-être intéressant d'introduire une matrice minérale à caractère polymère dans ce type de structure. Nous avons synthétisé des composés contenant du zinc dont la structure locale est non centrosymétrique. Si les matrices $ZnBr_2$ ou $ZnCl_2$ avaient formé des colonnes, les nouvelles entités $(C_6H_7NO_2)_2 ZnX_2$ se seraient probablement arrangées de manière non centrosymétrique. Dans notre cas, des liaisons hydrogène longues relient ces différentes entités entre elles et ne peuvent pas empêcher les interactions dipolaires de former un arrangement centrosymétrique.

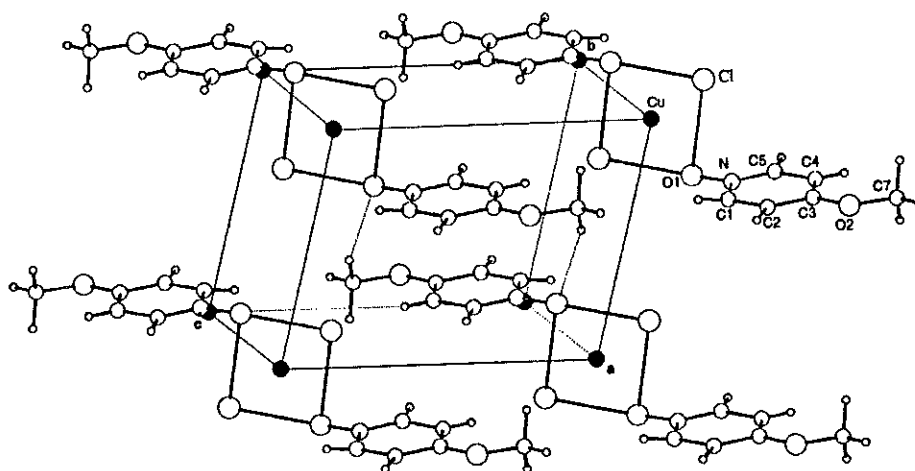
III. 6 - Publication

Crystal structure of bis(4-methoxypyridine-N-oxide)dichlorocopper, $(C_6NO_2H_7)_2(CuCl_2)$

Y. Le Fur, J. Pécaut and J. P. Levy

Laboratoire de Cristallographie, associé à l'Université J. Fourier, C.N.R.S., B.P. 166,
38042 Grenoble-Cedex 09, France

(Received April 20, 1993)



Source of material: Crystals have been prepared by dissolving 4/1000 mole of copper chloride dihydrate in 4cc of aqueous solution containing 4/1000 mole of MPO. During slow evaporation at room temperature crystals have grown.

In view to design optically nonlinear crystals, the anchorage of MPO molecules onto transition-metal host matrices has been performed. The connections between MPO and $CuCl_2$ entities through oxygen-metal bonds lead to the formation of a $(MPO)_2CuCl_2$ centrosymmetrical motif. The MPO and $CuCl_2O_2$ planes are nearly perpendicular. The bond angle values around O1 suggest a sp^2 hybridization.

Triclinic, $P\bar{1}$ (No. 2), $a = 6.745(3) \text{ \AA}$, $b = 6.868(3) \text{ \AA}$, $c = 8.937(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.44(4)^\circ$, $\beta = 107.05(4)^\circ$, $\gamma = 99.62(3)^\circ$, $V = 370.2 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $R = 0.055$.

Table 1. Parameters used for the X-ray data collection

Diffraction type:	Enraf-Nonius CAD4	Criterion for unobserved reflections:	$I_o < 6 \sigma(I_o)$
Wave length:	Mo K α radiation (0.5593 Å)	Number of refined parameters:	126
Crystal characteristics:	green prism, size 0.39 x 0.44 x 0.48 mm	Scan mode:	ω
Temperature of measurement:	293 K	μ :	99.3 cm ⁻¹
2 $\theta_{\max}$:	30°	Structure solution program used:	SDP
Number of unique reflections:	2166		

Table 2. Final atomic coordinates and displacement parameters (in Å²)

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cu	0.0	0.0	0.0	0.0262(3)	0.0409(5)	0.0178(3)	0.0039(3)	0.0090(2)	0.0063(3)
Cl	0.7884(2)	0.7909(3)	0.0787(2)	0.0398(5)	0.0457(7)	0.0302(4)	0.0026(5)	0.0174(4)	0.0106(5)
C(1)	0.283(1)	0.726(1)	0.7767(7)	0.041(2)	0.049(3)	0.028(2)	0.010(2)	0.013(2)	0.011(2)
C(2)	0.4067(9)	0.721(1)	0.6806(7)	0.031(2)	0.049(3)	0.028(2)	0.013(2)	0.012(2)	0.009(2)
C(3)	0.3191(8)	0.7340(9)	0.5203(6)	0.031(2)	0.034(3)	0.032(2)	0.008(2)	0.017(1)	0.007(2)
C(4)	0.1130(8)	0.756(1)	0.4690(7)	0.031(2)	0.040(3)	0.031(2)	0.009(2)	0.012(2)	0.012(2)
C(5)	-0.0014(8)	0.764(1)	0.5729(7)	0.029(2)	0.035(3)	0.036(2)	0.008(2)	0.014(2)	0.005(2)
C(6)	0.359(1)	0.731(1)	0.2648(8)	0.053(3)	0.063(4)	0.041(2)	0.008(3)	0.028(2)	0.018(2)
N	0.0842(7)	0.7497(8)	0.7251(5)	0.036(2)	0.034(2)	0.031(2)	0.003(2)	0.019(1)	0.003(2)
O(1)	-0.0349(6)	0.7509(8)	0.8236(5)	0.048(2)	0.043(2)	0.045(2)	0.000(2)	0.033(1)	0.003(2)
O(2)	0.4504(6)	0.7277(8)	0.4334(5)	0.036(1)	0.061(3)	0.036(2)	0.013(2)	0.023(1)	0.013(2)
H(1)	0.34(1)	0.74(1)	0.888(8)	0.0380(3)					
H(2)	0.55(1)	0.70(1)	0.746(8)	0.0380(3)					
H(4)	0.047(7)	0.762(8)	0.365(6)	0.01(1)					
H(5)	-0.14(1)	0.79(1)	0.524(8)	0.0380(3)					
H(6)	0.48(1)	0.74(1)	0.22(1)	0.0890(3)					
H(7)	0.24(1)	0.61(1)	0.207(9)	0.0510(3)					
H(8)	0.32(1)	0.88(1)	0.272(9)	0.0630(3)					

Further details of the structure determination (e.g. structure factors) have been deposited within the relevant database and can be accessed as Collection No. 400128 or ordered from the Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Federal Republic of Germany.

Bibliographie

- (1) E.L. Eichhorn
Acta Cryst. (1956), **9**, 787.
 - (2) Y. Wang, R.H. Blessing, F.K. Ross and P. Coppens
Acta Cryst. B (1976), **32**, 572.
 - (3) M. Shiro, M. Yamakwa and T. Kubota
Acta Cryst. **B** (1977), **33**, 1549.
 - (4) National Bureau of Standards, Circular 539 (1953), **II**, 27.
 - (5) J. Pécaut, Y. Le Fur, J.P. Levy and R. Masse
J. Mater. Chem. (1993), **3(4)**, 333.
 - (6) M. Bagieu-Beucher, Y. Le Fur, J.P. Levy and J. Pécaut
à paraître dans Acta Cryst. (1994).
 - (7) S.Z. Hu, D.S. Shi, S.X. Li, Y.C. Yang
Acta Cryst. C (1992), **48(9)**, 1597.
 - (8) Y. Le Fur, J. Pécaut, J.P. Levy
Z. Kristallogr. (1993), **208**, 255.
-

**Les sels de guanidinium,
diméthylaminopyridinium et du
diméthylammoniumstilbazolium-N-
hydroxyde**

I - Introduction

Nous avons examiné dans la première partie de ce travail la possibilité d'induire la non-centrosymétrie dans les sels organo-minéraux à l'aide d'une matrice minérale capable à la fois d'orienter les molécules organiques en motifs polaires et d'écranter le dipôle important de la 2-amino-5-nitropyridine.

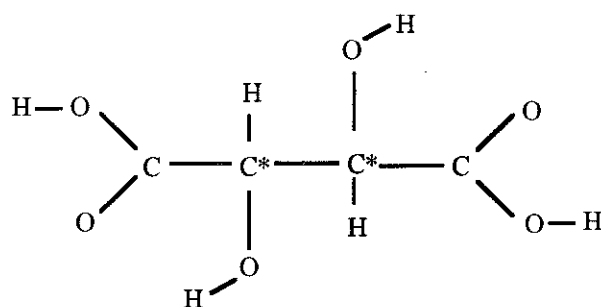
Dans la seconde partie, nous avons étudié des composés d'addition organo-minéraux dont la non-centrosymétrie locale peut être créée par une perturbation du champ cristallin autour du métal de transition, induisant ainsi des nouvelles entités organo-minérale non linéaires ayant un tenseur local β_{ijk} non nul. Les valeurs de ce nouveau tenseur local sont dépendantes de l'extension du transfert de charge des molécules organiques vers le métal de transition. Des motifs en demi-arêtes de poisson sont observés dans un grand nombre de ces structures.

Dans cette dernière partie, nous décrivons des sels organiques dont la non-centrosymétrie de l'arrangement est induite par les atomes de carbone chiraux de l'anion tartrate. Une tentative pour accrocher une molécule organique dérivée d'un stilbène, le diméthylaminostilbazolium-N-oxyde (DASNO), très polarisable, dans une matrice d'acide phosphorique est décrite.

I. 1 - Les tartrates

I. 1. a - L'exemple du monohydrogéo-L-tartrate de 2-amino-5-nitropyridinium

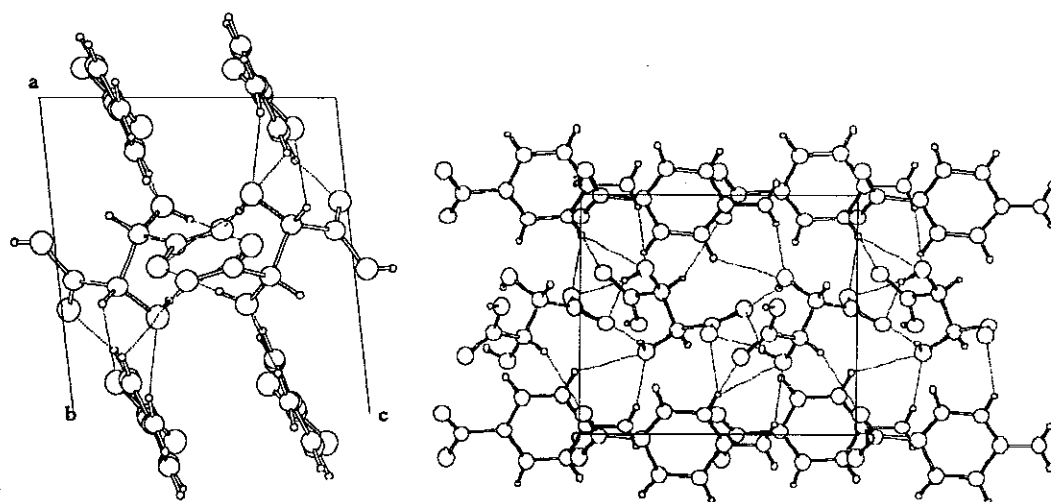
L'acide tartrique, $C_4H_6O_6$, est un diacide que les chimistes utilisent sous ses deux formes ionisées : le monohydrogénotartrate, $C_4H_5O_6^-$, et le tartrate, $C_4H_4O_6^{2-}$. Il possède deux fonctions alcool secondaire et deux fonctions acide. Les groupes -OH sont à la fois donneurs et accepteurs d'atomes d'hydrogène et les groupes carboxyliques sont très accepteurs.



Ces quatre fonctions donnent à cet acide une grande faculté d'agrégation en réseau anionique bi ou tridimensionnel à travers des liaisons hydrogène très courtes⁽¹⁾. De nombreux sels des deux anions dérivés de l'acide ont été synthétisés⁽²⁾⁽³⁾. Les physiciens étudiant l'optique cristalline anisotrope se sont intéressés à l'encapsulation et à l'orientation de petites molécules à transfert de charge dans les réseaux d'anions monohydrogénotartrate.

Un matériau très efficace a été synthétisé dans cet esprit : le monohydrogéo-L-tartrate de 2-amino-5-nitropyridinium (2A5NPLT)⁽⁴⁾. La structure dessinée ci-dessous montre un réseau bidimensionnel d'anions monohydrogéo-L-tartrate sur lequel viennent se greffer par liaisons hydrogène très courtes issues des fonctions NH₂ et NH⁺, les chromophores organiques. D'autres liaisons hydrogène signalées dans le tableau suivant possèdent des distances hydrogène—accepteur très longues et des angles faibles. Dans ce cas, les mêmes atomes d'hydrogène sont partagés entre plusieurs accepteurs.

liaison hydrogène	D—H	H ---- A	D----A	D—H --- A (°)
N3—H(N3)----O7	0,83(2)	1,99(2)	2,769(2)	154(2)
N3—H(N3)----O6		2,57(2)	3,188(2)	132(2)
N3—H(N3)----O4		2,62(2)	3,024(2)	111(2)
N1—H(1N1)----O6	0,80(2)	2,13(2)	2,882(2)	155(2)
N1—H(2N1)----O5	0,83(2)	2,01(2)	2,820(2)	164(2)
C5—H(C5)----O5	0,92(2)	2,50(2)	3,210(2)	134(2)
O5—H(O5)----O3	0,81(3)	2,07(3)	2,849(2)	161(3)
O6—H(O6)----O3	0,87(3)	2,62(3)	3,309(2)	136(3)
O6—H(O6)----O4		1,89(3)	2,745(2)	165(3)
O8—H(O8)----O3	0,77(3)	1,71(3)	2,484(2)	176(3)
C8—(HC8)----O1	0,92(2)	2,48(2)	3,477(2)	139(2)



Projection suivant **b** et **c** de la structure du monohydrogéno-L-tartrate de 2-amino-5-nitropyridinium

La matrice d'anions monohydrogéno-L-tartrate développe un nombre important de liaisons hydrogène, ce qui expliquent la cohésion de la charpente cristalline et la dureté du cristal. D'autre part, le 2A5NPLT a une cristallogénèse facile puisque des cristaux de dimensions $24 \times 21 \times 5 \text{ mm}^3$ ont pu être obtenus. Les cations 2A5NP⁺ sont tous disposés dans un plan parallèle à **b**, à $18,4^\circ$ par rapport au plan (**a**, **b**), orientés de façon purement polaire le long de l'axe 2_1 (l'angle entre l'axe de la molécule et l'axe **b** est de $4,25^\circ$). Cet arrangement explique l'observation d'un signal de second harmonique important de l'ordre de celui du KTiOPO_4 (KTP). Le tenseur macroscopique $\chi^{(2)}$ réduit par les relations d'ABDP et de Kleinman possède un coefficient $d_{22} = 41 \text{ pm/V}$ équivalent à celui du méthyle-2-(4-dinitrophényle) aminopropanoate (MAP)⁽⁵⁾. Ce matériau possède un seuil de transparence autour de 400 nm ⁽⁴⁾⁽⁵⁾. Ce matériau a fait l'objet d'un brevet CNRS/France Télécom⁽⁶⁾.

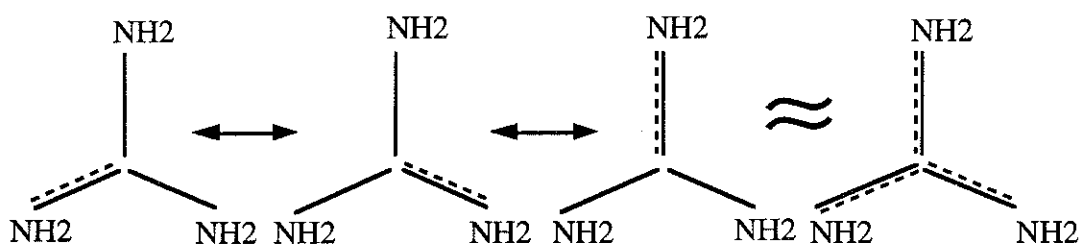
Notre objectif est ici d'encapsuler dans la même matrice de monohydrogéno-L-tartrate deux autres cations à transfert de charge : le cation guanidinium et le cation diméthylaminopyridinium.

I. 1. b - Le cation guanidinium

Le cation guanidinium $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ est un cation à transfert de charge facilement polarisable. Il possède une symétrie D_{3h} que nous retrouvons dans tous les sels de guanidinium : $\text{C}-\text{N} = 1,32(2) \text{ \AA}$ et $\text{N}-\text{C}-\text{N} = 120,0(4)$. Cette symétrie trigonale fait rentrer ce cation dans la famille des entités octupolaires non linéaires. Ces entités sont

des molécules dont la symétrie dérive de celle du cube : ce sont les symétries D_{3h} (trigonale), 222 (tétraèdre possédant deux angles opposés égaux), T_d (tétraèdre dont les angles sont voisins de $109,5^\circ$). D'autres molécules de symétrie D_{3h} ont déjà fait preuve de leur efficacité en optique non linéaire quadratique : le triamino-trinitrobenzène (TATB)⁽⁷⁾ et le trimétaborate de baryum dans sa forme basse température α - $Ba_3(B_3O_6)_2$ (BBO)⁽⁸⁾.

Le cation guanidinium possède un électron délocalisé sur son orbitale moléculaire créant ainsi un transfert de charge interne à la molécule, capable de générer un signal de second harmonique. Ce cation est donc constamment en équilibre entre trois conformations électroniques :



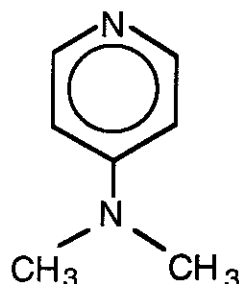
De nombreux sels de guanidinium ont été isolés et étudiés dont certains cristallisent dans des groupes non centrosymétriques⁽⁹⁾ : ce cation a par exemple été associé aux anions BF_4^- , $HSeO_3^-$, $H_2PO_3^-$, ClO_4^- , $P_2O_7^{4-}$, HPO_4^{2-} , $HP_2O_7^{3-}$, I^- , $Zn(SO_4)_2^{2-}$... Dans tous ces sels, le réseau cationique est pseudo-centrosymétrique. De tels composés ne peuvent pas générer de signaux de second harmonique puisque les molécules à transfert de charge sont disposées de façon centrosymétrique.

Le L-tartrate de bis guanidinium monohydrate a aussi été synthétisé⁽¹⁰⁾. Il cristallise dans le groupe $P2_1$ mais son réseau cationique est pseudo centrosymétrique. L'idée, en préparant le monohydrogéo-L-tartrate de guanidinium, était de dissymétriser l'accrochage du cation guanidinium en faisant participer aux liaisons hydrogène une seule fonction acide de l'anion monohydrogéo-L-tartrate.

I. 1. c - Le cation 4-diméthylaminopyridinium (DMAP⁺)

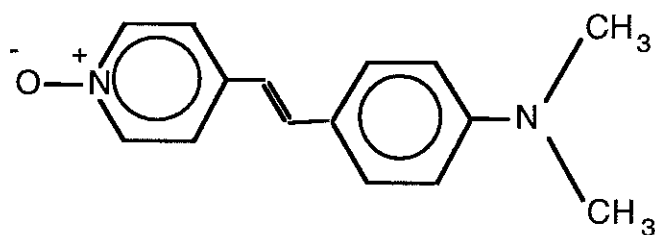
Le monohydrogéo-L-tartrate de 2-amino-5-nitropyridinium ayant déjà été étudié, nous nous sommes tournés vers un autre dérivé de la pyridine ionisable : la 4-diméthylaminopyridine (DMAP). Cette molécule a la possibilité de capter un proton sur la fonction pyridine. Il peut arriver dans certaines conditions de pH que l'atome d'azote de la fonction diméthylamino fixe un proton pour devenir la fonction

diméthylammonium. Il s'agit dans notre cas de construire le cation $C_7H_{11}N_2^+$. Ce cation possède un groupe donneur d'électrons diméthylamino et un groupe accepteur d'électrons NH^+ qui confère à la molécule l'effet push-pull.



I. 2 - Le diméthylaminostilbazolium-N-oxyde (DASNO)

La molécule de stilbène est composée d'un cycle pyridine relié à un cycle benzénique par une liaison éthylénique. Cette base confère aux dérivés du stilbène activé par des groupes donneurs et accepteurs d'électrons en position para, un transfert de charge intramoléculaire important et par conséquent des coefficients moléculaires β_{ijk} élevés. La molécule DASNO possède un couple donneur d'électrons $[N(CH_3)_2]$ -accepteur d'électrons (N—O) qui induit un effet push-pull important.



La molécule DASNO comporte un fort moment dipolaire. Nous espérons protonner le radical N-oxyde par l'acide phosphorique de manière à fixer la molécule dans une matrice d'anions dihydrogénomonophosphate $(H_2PO_4^-)_n$.

Des composés moléculaires non centrosymétriques contenant des dérivés de stilbène ont déjà montré leur grande efficacité en effets non linéaires quadratiques : des matériaux tels que le 3-méthyl-4-méthoxy-4'-nitrostilbène (MMONS)⁽¹¹⁾ possèdent une efficacité en génération de seconde harmonique de 1250 fois l'urée. Les molécules s'alignent selon deux directions privilégiées qui induisent dans la structure un arrangement polaire (groupe d'espace Aba_2).

II - Les sels du monohydrogéo-L-tartrate

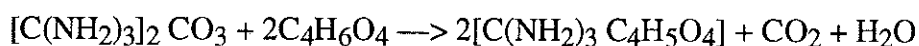
II. 1 - Le monohydrogéo-L-tartrate de guanidinium

Préparation chimique :

Le diagramme de phases du système $[C(NH_2)_3]_2 CO_3 - C_4H_6O_4$ est résumé dans le tableau suivant :

Carbonate de guanidinium	Acide L-tartrique	Phases cristallisées
2	1	Carbonate de guanidinium + L-tartrate de guanidinium hydraté
1	1	L-tartrate de guanidinium hydraté
1	2	monohydrogéo-L-tartrate de guanidinium
1	3	monohydrogéo-L-tartrate de guanidinium + acide tartrique

Il apparaît évidemment le L-tartrate de bis(guanidinium) hydraté décrit par W. Krumbe et al.⁽¹⁰⁾. Le composé qui fait l'objet de notre étude est obtenu dans les conditions suivantes : 0,01 mole de carbonate de guanidinium est ajoutée à 15cc de solution contenant 0,02 mole d'acide L-tartrique. Le composé cristallise suivant la réaction :



Des cristaux de dimensions 15 x 10 x 5mm³ apparaissent après une lente évaporation à température ambiante.

Résultats expérimentaux :

La maille du cristal a été obtenue par quatre méthodes différentes utilisant les rayons X, dans un but didactique, pour se familiariser avec les principes de la cristallographie : diffraction sur poudre à la longueur d'onde $CuK_{\alpha} = 1,5418\text{\AA}$ avec indexation des raies et affinement par moindres carrés des paramètres de maille, étude avec une chambre de Weissenberg à la longueur d'onde $CuK_{\alpha} = 1,5418\text{\AA}$, étude avec une chambre de précession à la longueur d'onde $MoK_{\alpha} = 0,7107\text{\AA}$ et affinement de

maille sur diffractomètre automatique 4 cercles PW 1100 à la longueur d'onde $\text{MoK}\alpha = 0,7173\text{\AA}$. Les résultats de ces études sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Méthode utilisée	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Weissenberg	11,2	11,13	6,8	847
Précession	11,37	11,06	6,68	840
diffractogramme de poudre	11,38(4)	11,16(1)	6,68(2)	849(4)
Diffractomètre 4 cercles	11,347(2)	11,162(2)	6,668(2)	844,5(5)

Les paramètres de collecte, les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique, les distances interatomiques sont décrites dans la partie "X-ray structure analysis data" et dans les tables 2 et 3 de la publication ci-après.

La structure est affinée dans le groupe $P2_12_12_1$. Le facteur de confiance obtenu à la fin de la structure est de 4,9% ($R_w = 3,0\%$) pour 1229 réflexions indépendantes.

La géométrie des liaisons hydrogène qui régissent la compacité de la structure est donnée ci-dessous (distance maximale H—O = 2,54Å) :

Liaison hydrogène	D—H (Å)	H---A (Å)	D---A (Å)	D—H --- A (°)
N(1)-H(1)---O(2)	0,92(2)	2,04(2)	2,944(2)	167(2)
N(1)—H(2)---O(3)	0,84(2)	2,63(2)	3,193(2)	124(2)
N(1)—H(2)---O(3)	0,84(2)	2,12(2)	2,949(2)	166(2)
N(2)-H(5)---O(5)	0,88(2)	2,20(2)	2,985(2)	149(2)
N(3)-H(3)---O(5)	0,82(2)	2,01(2)	2,797(2)	162(2)
N(3)-H(4)---O(4)	0,98(2)	2,10(3)	2,976(2)	149(2)
O(1)-H(7)---O(6)	0,99(2)	1,60(2)	2,544(2)	158(2)
O(3)-H(11)---O(6)	0,78(2)	1,95(2)	2,725(2)	173(3)
O(4)-H(10)---O(6)	0,81(3)	2,63(3)	3,153(2)	123(3)
O(4)-H(10)---O(2)	0,81(3)	2,15(3)	2,864(2)	147(2)

Commentaire :

Les atomes d'hydrogène ne sont pas mentionnés dans certaines figures pour en faciliter la lecture.

Le réseau anionique est formé de deux chaînes hélicoïdales constituées par l'association de deux molécules équivalentes et situées sur les axes 2_1 du groupe d'espace, en $b = 1/4$, $c = 0$ et en $b = 3/4$, $c = 1/2$ (figure 1 et figure 3). Ces chaînes sont la conséquence de l'agrégation des anions monohydrogéo-*L*-tartrate à travers un réseau de liaisons hydrogène courtes (distance hydrogène—accepteur de 1,60 à 2,15Å) qui

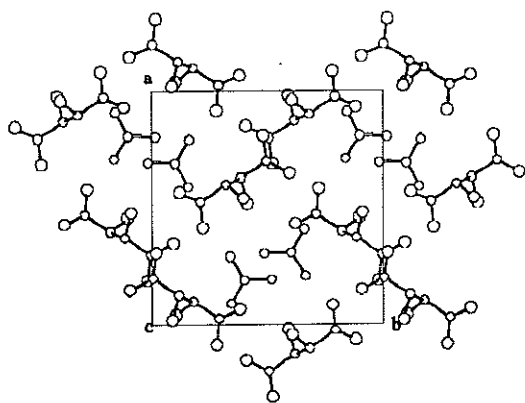


Figure 63 : projection selon c sans atomes d'hydrogène

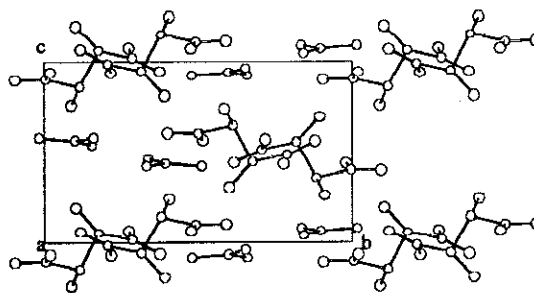


Figure 64 : projection selon a sans atomes d'hydrogène

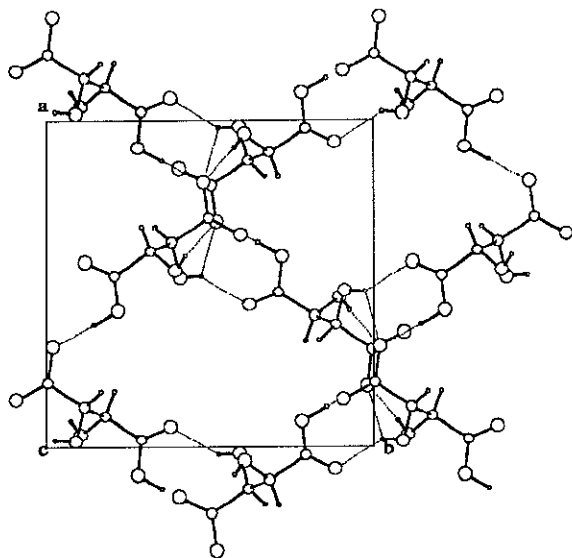


Figure 65 : réseau anionique de monohydrogéo-*L*-tartrate

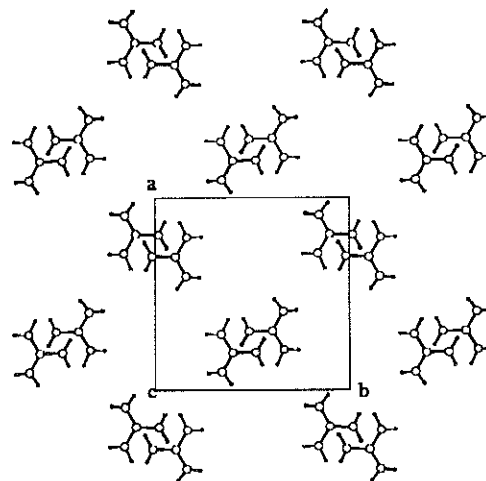


Figure 66 : réseau cationique pseudo-centrosymétrique

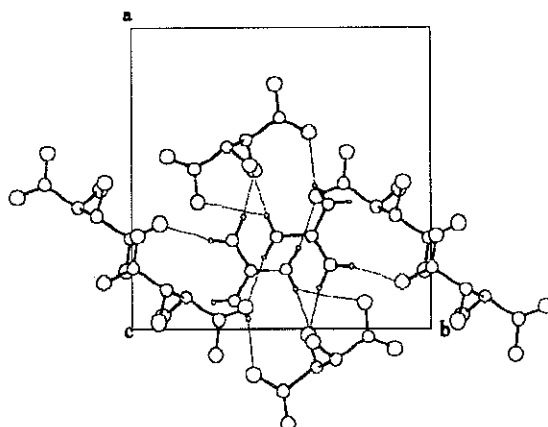


Figure 67 : environnement des cations guanidinium

relient les groupes carboxyliques et hydroxyles voisins. Chaque chaîne est reliée à sa voisine par d'autres liaisons hydrogène courtes (figure 65). La structure présente donc des canaux entre ces chaînes hélicoïdales, suivant l'axe **a**. La figure 64 montre l'environnement d'une chaîne centrée en $b = 3/4$, $c = 1/2$. Une chaîne est entourée de quatre autres formant ainsi d'autres canaux suivant l'axe **b**. Il est difficile de connaître l'existence d'un état d'hybridation des atomes d'oxygène de l'anion, à cause de l'irrégularité des angles caractérisant leur environnement, même si la somme de ces angles soit proche de 360° .

Les cations guanidinium se situent à l'intersection des canaux formés par le réseau anionique (figure 63). La figure 66 montre l'arrangement des cations dans le plan (**a**, **b**). Chaque cation est à $1/2c$ ou $1/2(\pm a \pm b)$ de ses premiers voisins. Le cation guanidinium est lié à la matrice anionique par de nombreuses liaisons hydrogène courtes (distances hydrogène—accepteur comprises entre 1,6 et 2,20 Å) dont une est bifurquée. L'énergie des liaisons hydrogène courtes et leur répartition isotrope expliquent la grande facilité de croissance signalée dans la préparation chimique de ce composé et sa morphologie trapue.

Cependant la figure 66 montre l'arrangement pseudo-centrosymétrique du réseau cationique. Tous les cations sont pratiquement coplanaires : l'angle entre le plan d'un cation et le plan (**a**, **b**) est de l'ordre de 8° . Cet écart faible à la centrosymétrie explique le petit signal de génération de second harmonique. L'angle entre le plan du cation et le plan (**a**, **b**) qui optimiserait le tenseur β dans la classe 222 a été évalué à 45° par J. Zyss et al. (12), c'est à dire un angle de 90° entre les plans des cations. Cette situation ferait d'un tel cristal une structure idéale pour ses propriétés non linéaires quadratiques macroscopiques.

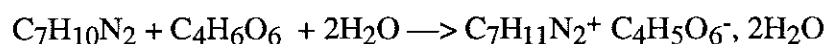
Conclusion :

Le monohydrogéno-L-tartrate de guanidinium a été isolé sous la forme de gros monocristaux. La structure traduit la force des liaisons hydrogène liant les cations aux anions et les anions entre eux. Ce résultat montre que la non-centrosymétrie de la matrice d'anions monohydrogéno-L-tartrate implique évidemment la non-centrosymétrie de la structure globale mais pas la génération de second harmonique. Dans notre cas, le réseau cationique pseudo-centrosymétrique réduit les performances optiques non linéaires quadratiques au niveau de celle de l'urée.

II. 2 - Le monohydrogéno-L-tartrate de diméthylamino-pyridinium dihydrate

Préparation chimique :

0,003 mole de diméthylaminopyridine est ajoutée à 20cc de solution contenant 0,003 mole d'acide L-tartrique. Après une lente évaporation à température ambiante, des longs prismes blanc d'une dimension de 15 x 2 x 1mm³ cristallisent suivant la réaction suivante :



Résultats expérimentaux :

La maille est affinée dans le groupe P2₁2₁2₁ :

$$\begin{aligned} a &= 11,851(2)\text{\AA} \\ b &= 16,478(2)\text{\AA} \\ c &= 7,324(1)\text{\AA} \\ V &= 1430,1(7)\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

Les conditions de la collecte des intensités, les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont exposés en annexe. La géométrie des liaisons hydrogène est présentée dans le tableau ci-après :

liaison hydrogène	D—H	H ---- A	D----A	D—H --- A (°)
O1—H(O1)----O6	0,82(3)	1,69(3)	2,496(2)	166(3)
O3—H(O3)----Ow2	0,72(3)	2,11(3)	2,777(3)	155(3)
O4—H(O4)----Ow1	0,80(2)	2,02(2)	2,811(3)	168(2)
N1—H1----O5	0,94(4)	2,26(4)	2,990(3)	134(3)
N1—H1----Ow1	0,94(4)	2,23(4)	2,962(3)	134(3)
C11—H9----Ow2	0,94(4)	2,52(3)	3,298(3)	141(3)
Ow1—Hw11----O3	0,85(4)	1,95(4)	2,782(2)	166(3)
Ow1—Hw12----O2	0,84(3)	1,92(3)	2,756(2)	161(3)
Ow2—Hw21----O4	0,79(3)	2,10(3)	2,861(2)	161(3)
Ow2—Hw22----O5	0,79(3)	1,97(3)	2,743(2)	164(3)

Commentaire :

La structure du monohydrogéno-L-tartrate de 4-diméthylaminopyridinium dihydrate possède de grandes similitudes avec la structure précédente.

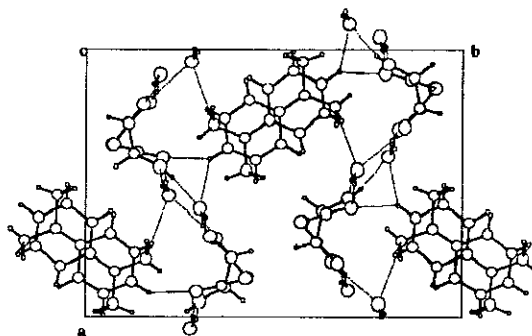


Figure 68 : projection selon *c*

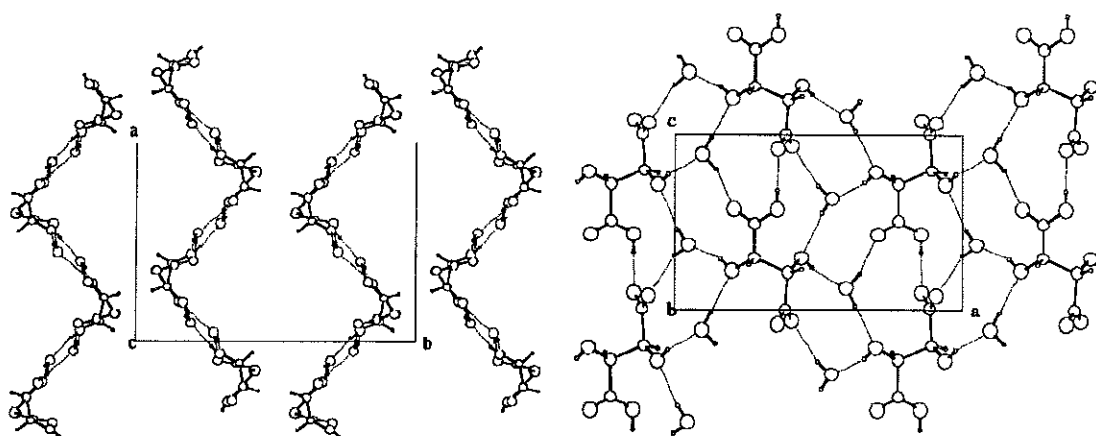


Figure 69 : projection selon *c* du réseau anionique

Figure 70 : projection *b* de la couche située à $b = 1/4$ du réseau anionique

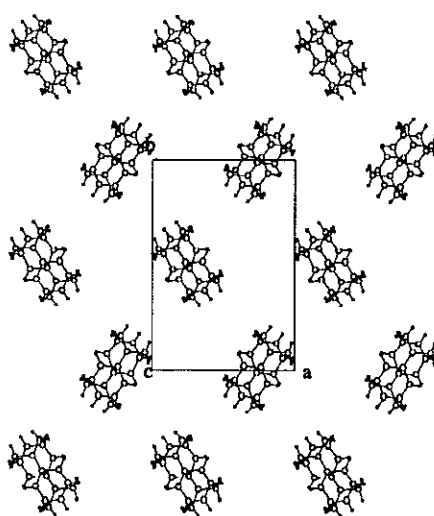


Figure 71 : projection selon *c* du réseau cationique

Ce composé est basé sur un réseau plan d'anions monohydrogéo-*L*-tartrate hydratés (figure 68) dans lequel viennent s'intercaler les cations DMAP⁺. Ces plans parallèles aux directions **a** et **c**, oscillent autour des axes 2₁ situés en $b = 1/4$, $c = 0$ et $b = 3/4$ et $c = 0$ (figures 69 et 70). Les anions monohydrogéo-*L*-tartrate sont reliés entre eux par une liaison hydrogène O1—H(O1)----O6 remarquablement courte : la distance hydrogène—accepteur n'est que de 1,69(3)Å. Les autres liaisons hydrogène internes à ce plan interviennent entre les anions et les molécules d'eau. Ces liaisons hydrogène sont courtes : les distances hydrogène—accepteur sont comprises entre 1,92(3) et 2,11(3)Å. Les différents plans anioniques ne sont pas reliés puisque la plus courte distance observée entre eux est $d_{H1-H2} = 2,72$ Å. Dans cette structure, l'agrégation des anions est bidimensionnelle (dans la structure précédente, les anions monohydrogéo-*L*-tartrate forment des agrégats tridimensionnels).

Les cations 4-diméthylaminopyridinium sont situés dans le plan (**a**, **b**) en $c = 0$ et $c = 1/2$, dans les canaux constitués par le réseau anionique, en opposition deux à deux (figure 68). Ils ne possèdent aucune liaison entre eux (la distance minimum entre deux cations superposés est C8—C10 = 3,582Å). Ils s'organisent d'une manière tout à fait comparable à celle des cations guanidinium dans le monohydrogéo-*L*-tartrate de guanidinium (figure 66). Les cations sont liés à la matrice par deux liaisons hydrogène moyennes entre anions et cations et une liaison hydrogène longue entre cations et molécules d'eau.

Nous ne pouvons rien dire sur l'état d'hybridation éventuel des atomes d'oxygène de l'anion monohydrogéo-*L*-tartrate : la géométrie de leur environnement est trop irrégulière (bien que la somme des angles soit proche de 360°), pour suggérer l'existence d'orbitale atomique hybridée.

Conclusion :

Ce composé démontre une nouvelle fois la facilité d'agrégation de l'anion *L*-tartrate à travers un réseau de liaisons hydrogène courtes. Ce réseau bidimensionnel explique le caractère anisotrope de la croissance des cristaux. D'autre part, le réseau de cation DMAP⁺ est pseudo-centrosymétrique comme dans le cas du monohydrogéo-*L*-tartrate de guanidinium.

II. 3 - Conclusion

Nous avons fait cristalliser deux nouveaux sels incluant le monohydrogéo-L-tartrate⁽¹²⁾⁽¹³⁾. L'objectif était de créer la non-centrosymétrie dans le cristal grâce à la présence de carbones asymétriques dans la matrice anionique. Les caractéristiques cristallographiques de ces composés sont les suivantes :

Cristal	groupe	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å ³)
$C(NH_3)^+ C_4H_5O_6^-$	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	13,47(2)	11,162(2)	6,668(2)	844,5(5)
$C_7H_{11}N_2^+ C_4H_5O_6^-, 2H_2O$	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	11,851(2)	16,478(2)	7,324(1)	1430,1(7)

Les deux composés sont non centrosymétriques. Néanmoins, le réseau cationique s'organise de manière pseudo-centrosymétrique, en opposition deux à deux. La présence de carbone asymétrique n'est donc pas suffisante pour induire la non-centrosymétrie du réseau de cations non linéaires. Nous avons dans les deux cas un groupe non centrosymétrique et un signal de second harmonique de l'ordre de celui de l'urée.

Le réseau anionique s'organise en couches, oscillant autour des axes 2₁. Dans le cas du monohydrogéo-L-tartrate de guanidinium, les différentes couches sont liées entre elles par liaisons hydrogène courtes distribuées de façon isotrope et forment donc un agrégat tridimensionnel. Cette propriété explique la croissance cristalline quasi-isotrope de ce sel.

III - Le diméthylaminostilbazolium-N-oxyde (DASNO)

Préparation chimique :

0,002 mole de diméthylaminostilbazolium-N-oxyde est dissoute dans 10cc de solution diluée d'acide phosphorique 0,2 molaire. L'évaporation lente de la solution provoque la cristallisation d'un nouveau composé selon la réaction :



Les cristaux de diméthylammoniumstilbazolium-N-hydroxyde bis (dihydrogénomonophosphate) trihydrogénomonophosphate dihydrate se présentent sous la forme de prismes jaune clair de dimension 0,2 x 0,2 x 3mm³.

Résultats expérimentaux :

La maille affinée par la méthode des moindres carrés est la suivante :

$$\begin{aligned} a &= 8,754(7)\text{\AA} \\ b &= 35,43(3)\text{\AA} \\ c &= 8,028(4)\text{\AA} \\ \beta &= 91,65(5)^\circ \\ V &= 2489(5)\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

Le groupe P2₁/c est confirmé par la résolution de la structure⁽¹⁴⁾. La géométrie des liaisons hydrogène est présentée ci-dessous :

Liaison hydrogène	D—H (Å)	H----A (Å)	D----A (Å)	D—H --- A (°)
O12—Hp12----O	0,56(7)	1,98(7)	2,530(4)	150(4)
O13—Hp13----O22	0,74(5)	1,84(4)	2,582(4)	178(3)
O14—Hp14----O21	0,67(4)	1,96(4)	2,594(4)	160(5)
O23—Hp23----O12	0,60(5)	2,04(5)	2,636(4)	172(5)
O24—Hp24----O21	0,85(4)	1,78(4)	2,518(4)	168(4)
O33—Hp33----Ow1	0,69(4)	1,86(4)	2,548(4)	177(4)
O34—Hp34----O31	0,66(5)	1,90(5)	2,556(4)	171(5)
C3—H3----Ow2	0,92(4)	2,55(4)	3,293(5)	139(3)
C14—H16----O14	1,13(5)	2,58(5)	3,690(6)	167(4)
O—H20----O12	0,78(4)	1,76(4)	2,530(4)	170(4)
N2—Hn2----O22	0,91(4)	1,83(4)	2,734(4)	175(3)
Ow1—Hw11----Ow2	0,84(5)	1,87(5)	2,700(4)	168(5)
Ow1—Hw12----O32	0,67(5)	2,09(5)	2,754(4)	169(6)
Ow2—Hw21----O31	0,76(5)	2,04(5)	2,773(4)	163(5)
Ow2—Hw22----O23	0,82(4)	2,23(4)	2,939(4)	144(4)

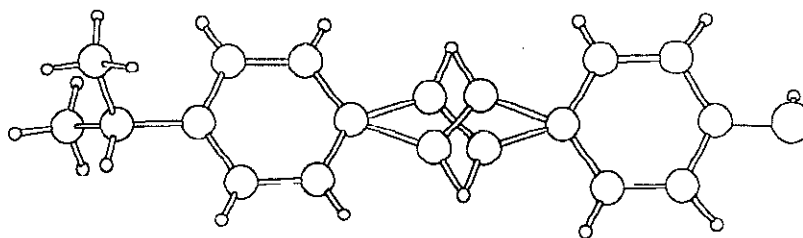


Figure 72 : le cation diméthylammoniumstilbazolium-N-hydroxyde

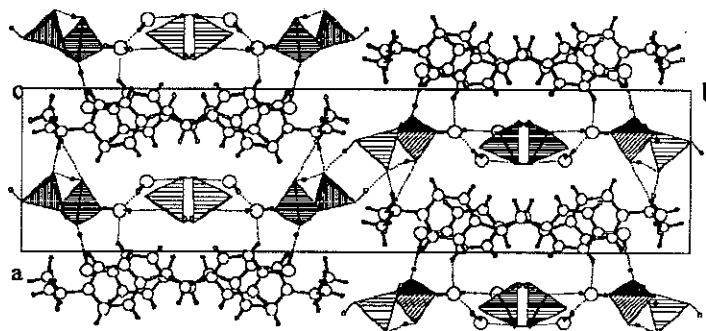


Figure 73 : projection selon c

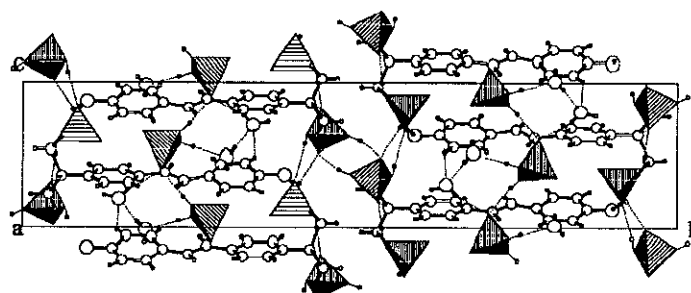


Figure 74 : projection selon a

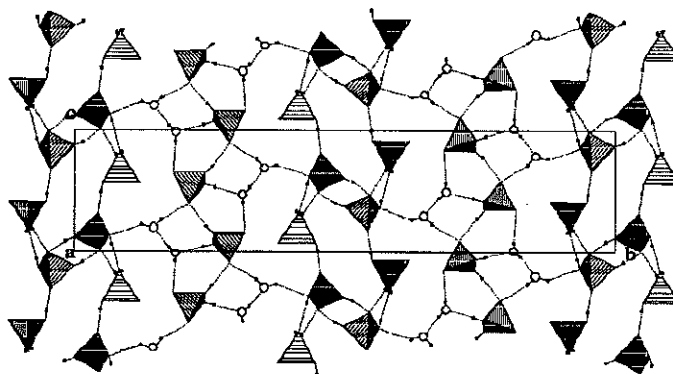


Figure 75 : projection selon a du réseau minéral

La molécule de diméthylaminostilbazolium-N-oxyde, initialement plane, a fixé deux protons acide sur les fonctions N-oxyde et diméthylamino. Les deux nouvelles fonctions du cation obtenu, le diméthylammoniumstilbazolium-N-hydroxyde sortent alors du plan des cycles benzénique et pyridine. D'autre part, la liaison éthylénique qui sépare les deux cycles possède deux positions statistiques différentes (figure 72).

Les cations sont disposés en opposition se déduisant par le miroir "c" situé en $b = 1/4$ du groupe, l'autre "couple" de la maille se déduisant du premier par l'axe 2_1 situé en $a = 1/4$ et $c = 1/4$ (figure 73). La figure 74 montre que les différents cations ne sont pas liés entre eux. Ils développent deux liaisons hydrogène très courtes entre le groupe ammonium et hydroxyde et la matrice minérale. Deux autres liaisons hydrogène longues du type C—H---O relient les cations à une molécule d'eau et à un anion dihydrogénomonophosphate. Ces liaisons imposent au cation des contraintes qui créent un angle de torsion entre les deux cycles. L'angle entre les plans des deux cycles d'un même cation est de 14° .

Le réseau minéral s'organise en plans parallèles au plan (b, c) situé autour de la position $a = 1/2$. La figure 75 montre comment ce plan est formé de l'association de deux couples de colonnes parallèles à c : l'un est formé de deux colonnes de $H_2PO_4^-$ et H_3PO_4 alternés, l'autre est formé de deux colonnes de $H_2PO_4^-$ et $2H_2O$ alternés. Ces différentes entités de phosphates et molécules d'eau sont reliées par des liaisons hydrogène très courtes. Les distances hydrogène—accepteur varient entre $1,76(4)\text{\AA}$ et $2,23(4)\text{\AA}$. Cette structure en couches explique pourquoi les cristaux possèdent une direction privilégiée de croissance.

Conclusion :

L'état d'équilibre de la fonction éthylénique du cation est probablement un phénomène statistique plutôt que dynamique. Le cas contraire ne nous aurait pas permis de résoudre la structure à température ambiante avec un facteur de confiance aussi bas ($R = 0,045$). La structure est néanmoins centrosymétrique. Une étude plus approfondie pourrait être entreprise pour savoir si la diminution de la concentration en acide phosphorique de la solution initiale peut permettre de fixer un seul proton sur la molécule (sur le radical N-oxyde) et ainsi ne pas bloquer le transfert de charge sur le groupe diméthylamino.

Bibliographie

- (1) C.B. Aakeröy and P.B. Hitchcock
J. Mater. Chem. (1993), **3(11)**, 1129.
- (2) M. Akkurt, T. Hökelek and H. Soylu
Z. Kristallogr. (1987), **181**, 161.
- (3) L. Bohaty and R. Frölich
Z. Kristallogr. (1983), **164**, 291.
- (4) J. Zyss, R. Masse, M. Bagieu-Beucher and J.P. Levy
Adv. Mate. (1993), **5(2)**, 120.
- (5) O. Watanabe, T. Noritake, Y. Hirose, A. Okada and T. Kurauchi
J. Mater. Chem. (1993), **3(10)**, 1053.
- (6) J. Pécaut, J.P. Levy, R. Masse, J. Zyss and R. Hierle
French Patent 9304116 extended to U.S.A., Japan, E.E.C..
- (7) I. Ledoux, J. Zyss, J. Siegel, J. Brienne and J.M. Lehn
Chem. Phys. Lett. (1990), **172**, 440.
- (8) E.M. Levin and H.F. Mc Murdie
J. Res. Natl. Bur. Stand. (1949), **42**, 131.
- (9) W. Krumbe
Inaugural-Dissertation "Kristallzüchtung, strukturelle und physikalische Eigenschaften von Salzen des Guanidiniumions". Universität zu Köln (1987).
- (10) W. Krumbe, S. Haussühl and R. Fröhlich
Z. Kristallogr. (1983), **187**, 309.
- (11) W. Tam, B. Guerin, J.C. Calabrese and S. Stevenson
Chem. Phys. Lett. (1989), **154(2)**, 93.
- (12) J. Zyss, J. Pécaut, J.P. Levy and R. Masse
Acta Cryst. B (1993), **49**, 334.

- (13) J. Pécaut
Z. Kristallogr. (1993), **208**, 238.

- (14) J. Pécaut and R. Masse
Z. Kristallogr. (1993), **208**, 241.

Publication

Synthesis and Crystal Structure of Guanidinium L-Monohydrogentartrate: Encapsulation of an Optically Nonlinear Octupolar Cation

By J. ZYSS

Département d'Electronique Quantique et Moléculaire, CNET, 196 Avenue Henri-Ravera, 92220 Bagneux, France

AND J. PECAUT, J. P. LEVY AND R. MASSE

Laboratoire de Cristallographie associé à l'Université Joseph Fourier, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble CEDEX 09, France

(Received 27 January 1992; accepted 3 August 1992)

Abstract

Encapsulation of an optically nonlinear octupolar guanidinium cation in a host polyanionic L-monohydrogentartrate lattice leads to a noncentrosymmetric orthorhombic $P2_12_12_1$ guest–host crystalline structure with cell parameters $a = 11.347$ (2), $b = 11.162$ (2), $c = 6.668$ (2) Å with $Z = 4$. Final $R = 0.049$ from 1229 independent reflections. The packing shows strong interlocking between the anionic and cationic sublattices by a multidirectional hydrogen-bonding network. The optimally oriented octupolar crystalline structure for the 222 crystal point group is defined and the corresponding reference maximal nonlinear susceptibility is compared to that of the present guanidinium crystal structure thus pointing out possible improvements *via* appropriate structural modifications.

Introduction

The engineering of guanidinium L-monohydrogentartrate $[\text{C}(\text{NH}_2)_3^+ \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6^-]$ single crystals follows a new direction in the conception of quadratic nonlinear optical materials. Over the last ten years organic materials made up of molecules containing polarizable π -electron systems asymmetrized by inter-

acting electron donor and acceptor groups have been extensively developed. Nitroaniline derivatives (Nicoud & Twieg, 1987; Oudar & Hierle, 1977; Zyss, Chemla & Nicoud, 1981; Zyss, Nicoud & Coquillay, 1984), stilbenes (Wang, Tam, Stevenson, Clement & Calabrese, 1988; Tam, Guerin, Calabrese & Stevenson, 1989), cyanobiphenyls (Zyss, Ledoux, Bertault & Toupet, 1991), push–pull polyenes (Barzoukas, Blanchard-Desce, Josse, Lehn & Zyss, 1989) and polyphenyls (Ledoux, Zyss, Jutand & Amatore, 1991) are noteworthy molecules for quadratic nonlinear optical applications. The variety of chemical substitutions provided by organic chemistry guided by empirical as well as more elaborate theoretical models has allowed for the targeted tailoring of optimized crystals towards quadratic nonlinear optics (Zyss & Oudar, 1982; Zyss & Chemla, 1987). Molecular nonlinear evaluations from the EFISH experiment (Levine & Bethea, 1974; Oudar & Le Person, 1975, 1976; Ledoux & Zyss, 1982), related by an oriented gas model, have been very useful for selective development of such crystals. Besides purely crystallographic structural considerations, the spectral adequacy of crystals has also been discussed, in view of applications, in terms of a 'transparency-efficiency' trade-off based on both molecular (Zyss, 1991a) and excitonic considerations (Zyss, Ledoux,

Bertault & Toupet, 1991; Pierre, Baldeck, Block, Georges, Trommsdorf & Zyss, 1991). These advantages of organic molecules, in contrast with minerals where similarly clear molecular-engineering rules are not available, have permitted the exploration of useful directions for synthesis. However, there remains room for suitable chemical variations, even in the apparently clear-cut case whereby chirality forbids, in principle, a centrosymmetric structure: the arrangement of possibly optimized molecular units in acentric packings may not depart sufficiently from centrosymmetry (Ziolo, Gunter, Meredith, Williams & Troup, 1982), hence resulting in low macroscopic susceptibilities. The challenge for chemists is to find original acentric packings optimizing phase-matchable nonlinear coefficients while maintaining a broad transparency range. Additional features such as a high pulsed and continuous-wave optical-damage threshold and a potential for crystal growth of large-size high-optical-quality samples are also of crucial importance. To reach an optimized acentric structure such as that exemplified by *N*-(4-nitrophenyl)-L-prolinol (NPP) (Zyss, Nicoud & Coquillay, 1984), various crystal-engineering strategies have been explored. Over the last few years, attempts towards the encapsulation of organic molecules in inorganic subnetworks resembling molecular sieves have been undertaken (Cox, Gier, Stucky & Bierlein, 1988), while association of stilbene derivatives with various organic and inorganic anions has been demonstrated by Meredith (1983).

The encapsulation of highly polarizable organic molecules of ionic character between chains or layers of inorganic or organic polycondensed anions is a worthwhile approach for building anisotropic and acentric crystalline frameworks capable of anchoring well ordered organic entities. Moreover, organic salts that are built up through short hydrogen bonds are often less sensitive than molecular compounds to external chemical agents and offer mechanical and thermal properties approaching those of minerals. Use of the $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_n$ flexible polyanion in the crystal engineering of layered polar materials has recently been studied (Akeroy, Hitchcock, Moyle & Seddon, 1989; Masse & Durif, 1990) and is exemplified by the 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogenmonophosphate crystal (Masse & Zyss, 1991), which exhibits interesting nonlinear-optically efficient properties (Kotler, Hierle, Josse, Zyss & Masse, 1992). In the present case, the synthesis of guanidinium L-monohydrogentartrate is an approach aiming at the encapsulation of guanidinium cations between helical chains formed by the aggregation of L-monohydrogentartrate anions with the potential to organize the corresponding cations in an acentric layered or one-dimensional framework. Previous research in the domains of molecular and crystalline

engineering towards the enhancement of quadratic nonlinear-optical properties had almost exclusively focused on asymmetric intramolecular charge-transfer conjugated molecules, with *p*-nitroanilines as prototype systems. Such molecules tend to sustain large dipole moments in the ground state and exhibit an elongated dimension parallel to their main charge-transfer axis *u*. Furthermore, the anisotropy of the polarizable π -electron system will be reflected in the reduction, to a good approximation, of the quadratic hyperpolarizability β_{ijk} tensor to a single non-negligible β_{uuu} coefficient. Various problems linked to the anisotropy and anisotropy of such dipolar systems have been pointed out (Zyss, 1991a).

(i) Isotropic spheroidal objects tend to pack more readily in an ordered crystalline lattice than elongated and rod-like objects. The ease of crystal growth is thus expected to benefit from a better packing geometry based on a molecular design favouring higher symmetry together with a more rounded shape.

(ii) Large dipole moments, which are often associated with the potentially detrimental elongated shape of traditional nonlinear candidate molecules, are not a prerequisite to the existence of quadratic nonlinear properties: nondipolar molecules corresponding to trigonal, orthorhombic and cubic point groups, among others, are noncentrosymmetric and able to sustain a nonzero and possibly optimized β tensor, as recently outlined by Zyss (1991b).

A complete description of such groups denoted as 'octupolar' point groups whereby all observable quantities of dipolar symmetry strictly vanish is given by Zyss (1992). Expressions for the associated β tensors and an intrinsic character-table-based identification procedure for multipolar groups are also detailed. It is shown in particular that different tensor coefficients can be optimized, leading to practical advantages such as pertain to the electro-optic Pockels effect and related applications, in contrast to the traditional case where one dominant component is singled out.

As an example, a general expression for the β tensor of a planar D_{3h} molecule with the axis convention shown in Fig. 1 is

$$\beta = \beta_0(y \otimes y \otimes y - 3y \otimes x \otimes x) \quad (1)$$

in case (a), while after rotation by an angle θ with respect to an axis perpendicular to the molecular plane, as shown in case (b), it becomes

$$\begin{aligned} \beta = \beta_0 [\cos 3\theta (y \otimes y \otimes y - 3y \otimes x \otimes x) \\ + \sin 3\theta (x \otimes x \otimes x - 3x \otimes y \otimes y)] \end{aligned} \quad (2)$$

In the general case of a planar molecule with *mm*2 symmetry, such as *p*-nitroaniline, the two in-plane components, namely β_{yyy} and β_{yxx} in case (a) can be independently manipulated; they can reach magni-

tudes comparable with β_{yxx} and can sometimes be made to surpass β_{yyy} (Nalwa, Nakajima, Watanabe, Nakamura, Yamada & Miyata, 1991). In the special case of D_{3h} symmetry, one has exactly $\beta_{yxx} = -\beta_{xxx}$. The situation from an experimental point of view is, however, more complex than that in the case of dipolar systems: as already pointed out, much of the predictive power of molecular engineering is based on the possibility of performing molecular EFISH measurements sequentially in solution and subsequent crystalline second harmonic generation (SHG) experiments with a coherent linkage ensured by the oriented gas model. In the case of octupolar dipolarless entities, the very absence of a dipole moment as well as the cancellation of the vector part of β precludes dipolar Langevin coupling as takes place in EFISH experiments, otherwise leading to the scalar quantity $\beta \cdot \mu$. A relevant strategy initiated in this work and intended to bypass this difficulty and reach the microscopic β tensor proceeds along the following lines: definition and growth of adequately oriented crystals built up from such systems; measurement of the $\chi^{(2)}$ or d crystalline SHG tensor coefficients and evaluation of a β coefficient from an 'inverted' oriented gas model. A similar approach was used for the chiral *p*-nitroaniline derivative methyl (2,4-dinitrophenyl)aminopropanoate (MAP) (Oudar & Zyss, 1982), which allowed the evaluation of the four β coefficients of the corresponding planar asymmetric π -conjugated system. The present study aims to initiate this strategy in the context of octupolar species by: (i) definition of a crystalline system built up from encompassing nonlinear octupoles; (ii)

determination of the crystallographic structure, which will subsequently enable β and $\chi^{(2)}$ to be related via an oriented gas model.

An adequately oriented structure refers to a stacking of molecular octupoles that will promote at the macroscopic crystalline level, hopefully in an optimal way, the microscopic octupolar hyperpolarizability. Such a geometric framework, generalizing from that established in the case of dipolar anisotropic one-dimensional systems (Zyss & Oudar, 1982), will be developed in the final section for the present case of D_{3h} planar systems stacked in an orthorhombic 222 structure.

Guanidinium, besides its easy availability, has a number of advantages that make it an obvious molecular candidate to work with using the strategy described above.

Firstly, the cation conformation supported by many X-ray crystal structure investigations reveals three equivalent C—N bond lengths of 1.325 (6) Å and N—C—N bond angles of 120° indicating perfect threefold symmetry (D_{3h}). The short C—N bonds exhibit a pronounced electron-acceptor π -bond character while NH_2 is a classical donor group. Guanidinium thus appears as a polarizable acentric two-dimensional cation to be regarded as a planar octupolar chemical entity. The use of octupolar organic molecules and ions in the engineering of quadratic nonlinear-optical materials, although recognized only recently as such, has already been exemplified by triaminotrinitrobenzene (TATB), an acentric organic charge-transfer molecule (Ledoux, Zyss, Siegel, Brienne & Lehn, 1990) and is implicit in the $B_3O_6^{3-}$ cyclic metaborate anion of the low-temperature form of BaB_2O_4 (BBO) (Lu, Ho & Huang, 1982; Fröhlich, 1984; Chen, Wu, Jiang & You, 1984, 1985) or merely in the BO_3^{3-} anion of $Ca_3(BO_3)_2F$ (Lei, Huang, Zheng, Jiang & Chen, 1989).

One may also identify a guanidinium-like fragment as being the active part of the substituted L-argininium phosphate monohydrate crystal (Aoki, Nagano & Iitaka, 1971; Eimerl, Velsko, Davis, Wang, Loicono & Kennedy, 1989).

Secondly, from the chemical point of view, guanidine is a strong Lewis base and the guanidinium cation may be easily anchored onto numerous inorganic and organic anions and polyanions through hydrogen-bonding networks.

Two natural synthesis pathways can be followed: (i) decomposition of guanidinium carbonate by the acid that bears the future anion or polyanion; (ii) precipitation of silver chloride through a chemical reaction between guanidinium chloride and silver salts containing the anions or polyanions to be combined. The latter route is recommended when the corresponding acids are unknown.

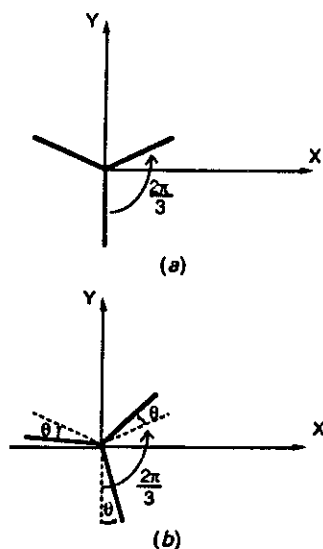


Fig. 1. The Y shape symbolizes the essential symmetry feature of an octupolar D_{3h} planar prototype system such as TATB or the guanidinium ion. (a) Reference framework reflecting the $mm2$ subsymmetry of a D_{3h} system. In (b) the molecule is rotated parallel to its plane by an angle θ .

Chemical synthesis

Rapid scanning of the guanidinium carbonate/L-tartaric acid (water) phase diagram was carried out. Crystallization conditions are listed in Table 1. All solutions were crystallized at room temperature by slow evaporation. Two phases are singled out. The first, $2\text{CH}_6\text{N}_3\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ of $P2_1$ symmetry has already been extensively studied (Krumbe, Haussühl & Fröhlich, 1989). The second, $\text{CH}_6\text{N}_3\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, was fully characterized by X-ray analysis (powder diffractogram, film method, four-circle diffractometry). Orthorhombic prisms up to $15 \times 10 \times 5$ mm in size were grown. The chemical formula was established on the basis of the crystal structure determination.

The X-ray powder diffractogram was indexed. Cell parameters were refined by a least-squares method using angular data of 38 intensities collected between 10 and $45^\circ 2\theta$, $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.5418 \text{ \AA}$. The cell parameters were $a = 11.384(8)$, $b = 11.164(7)$, $c = 6.685(4) \text{ \AA}$.

X-ray structure analysis data

For data collection a single crystal of size $0.32 \times 0.48 \times 0.80$ mm was used. Orthorhombic unit-cell parameters were refined by a least-squares method using the angular data of 20 reflections ($12 < \theta < 15^\circ$) measured with a four-circle diffractometer: $a = 11.347(2)$, $b = 11.162(2)$, $c = 6.668(2) \text{ \AA}$, $V = 844.5(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $M_r = 209.16$, space group $P2_12_12_1$, $D_x = 1.645 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 440$. Data collection conditions: Philips PW1100 diffractometer, graphite monochromator, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu = 1.624 \text{ cm}^{-1}$, ω scan, scan width 1.20° , scan speed $0.03^\circ \text{ s}^{-1}$. The total background measuring time was 10 s. 1307 reflections were measured between 3 and $35^\circ 2\theta$; 1307 unique; $h_{\text{max}} = 18$, $k_{\text{max}} = 18$, $l_{\text{max}} = 11$. Intensity reference reflections 410 and 442 showed no significant variation. Lorentz and polarization corrections were made, but no absorption correction was applied. Secondary-extinction correction: $g = 6.575 \times 10^{-6}$ (Stout & Jensen, 1968). The structure was solved by direct methods with use of *MULTAN77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). H atoms were located by difference Fourier syntheses. Anisotropic full-matrix least-squares refinements were performed on F , using the weighting scheme $w = 1/\sigma^2(F_o)$, with $\sigma^2(F_o)$ derived from $4F_o^2/[\sigma^2(I_o) + (pF_o^2)^2]$ where $p = 0.01$. H atoms isotropically refined. Refined parameters: 172. Final refinement with 1229 independent reflections with $I_o > 2\sigma(I_o)$. $R_{\text{int}} = 0.036$. Final $R = 0.049$, $wR = 0.030$, $S = 1.44$. Maximum shift/e.s.d. = 0.01. Maximum peak height in the final difference Fourier map: $0.33 \text{ e \AA}^{-3}$. Scattering factors for neutral atoms and f' , f'' from *International Tables for X-ray Crystallog-*

Table 1. Crystallization conditions

Guanidinium carbonate	L-Tartaric acid (mol) [15 cm ³ (water)]	Observed crystalline phases
0.02	0.01	Guanidinium carbonate + guanidinium L-tartrate monohydrate
0.01	0.01	Guanidinium L-tartrate monohydrate (Krumbe, Haussühl & Fröhlich, 1989)
0.01	0.02	Guanidinium L-monohydrogentartrate
0.01	0.03	Guanidinium L-monohydrogentartrate + L-tartaric acid

Table 2. Atom parameters and their standard deviations

B_{eq} is given for non-hydrogen atoms, B_{iso} for hydrogen atoms.

$$B_{\text{eq}} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}, B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
C(1)	0.3083 (2)	0.6015 (2)	0.9351 (4)	2.20 (4)
N(2)	0.4089 (2)	0.6572 (2)	0.9606 (3)	2.70 (4)
N(1)	0.3055 (2)	0.4837 (2)	0.9193 (4)	3.34 (5)
N(3)	0.2092 (2)	0.6629 (2)	0.9195 (4)	3.58 (5)
H(1)	0.236 (2)	0.443 (2)	0.912 (3)	2.8 (5)
H(2)	0.373 (1)	0.452 (2)	0.907 (3)	1.6 (4)
H(3)	0.207 (2)	0.736 (2)	0.922 (3)	2.5 (5)
H(4)	0.131 (2)	0.626 (2)	0.910 (4)	6.5 (8)
H(5)	0.471 (2)	0.612 (2)	0.983 (3)	2.9 (5)
H(6)	0.416 (2)	0.728 (2)	0.974 (4)	4.0 (6)
C(2)	0.0258 (2)	0.2907 (2)	1.0151 (3)	1.74 (4)
C(3)	0.1002 (2)	0.1802 (2)	1.0554 (4)	1.65 (4)
C(4)	0.1272 (2)	0.1161 (2)	0.8564 (4)	1.80 (4)
C(5)	0.2000 (2)	0.0044 (2)	0.8994 (4)	1.83 (4)
O(1)	-0.0850 (1)	0.2797 (1)	1.0669 (3)	2.49 (3)
O(2)	0.0672 (1)	0.3802 (1)	0.9401 (3)	2.60 (3)
O(3)	0.0417 (1)	0.1045 (1)	1.1912 (3)	2.56 (3)
O(4)	0.0197 (1)	0.0893 (1)	0.7599 (3)	3.05 (4)
O(5)	0.1503 (1)	-0.0942 (1)	0.8959 (3)	3.03 (4)
O(6)	0.3090 (1)	0.0195 (1)	0.9352 (3)	2.21 (3)
H(7)	0.372 (2)	0.146 (2)	0.969 (4)	4.8 (7)
H(8)	0.174 (1)	0.209 (2)	0.100 (3)	0.7 (4)
H(9)	0.173 (1)	0.167 (2)	0.779 (3)	1.4 (5)
H(10)	0.024 (2)	0.027 (2)	0.697 (4)	6.1 (7)
H(11)	0.085 (2)	0.074 (2)	0.266 (4)	5.4 (7)

raphy (1974, Vol. IV, Table 2.2C). *SDP* (Enraf-Nonius, 1977) was used for all calculations on a MicroVAXII. The structure was drawn using the *ORTEP* program (Johnson, 1965). The results are listed in Table 2.*

Description

Two helical chains formed through the aggregation of L-monohydrogentartrate anions located at $y = \frac{1}{4}$, $z = 0$ and $y = \frac{3}{4}$, $z = \frac{1}{2}$ run along the a direction (Fig. 2). Every chain is built up through short hydrogen

* Lists of anisotropic displacement parameters and structure factors have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 55567 (15 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF reference: PA0280]

bonds that connect contiguous carboxylic groups [$D-A = 2.544(2) \text{ \AA}$]. The hydroxyl groups of an L-monohydrogentartrate unit are hydrogen donors towards carboxylic groups belonging to two independent anion chains translated by c (Fig. 3). Every chain is connected to four adjacent ones delimiting large cavities at the intersections of two channels running along the a and c directions, which host the guanidinium cations (Fig. 4). This type of anionic subnetwork (which is due to the ability of L-monohydrogentartrate anions to self-aggregate) has been observed in tartrate structures containing large organic cations. Neutron diffraction structural studies have already displayed the aggregation of D-tartaric acid molecules through short hydrogen bonds (Okaya, Stemple & Kay, 1966; Albertsson, Oskarson & Stahl, 1979). This property seems preserved in tartaric acid salts (Bohaty & Fröhlich, 1983). The minimum space occupied by guanidinium cations in the intersecting channels can be estimated

from the radius $R[C(1)-H(4)] = 2.03(2) \text{ \AA}$, increased from the van der Waals hydrogen radius ($1 \text{ \AA}$) to $3.03 \text{ \AA}$. The minimum diameter of the channel parallel to c is $6.06 \text{ \AA}$ [$C(1)-H(4)$ is the longest $C(1)-H$ distance in the guanidinium cation]. Guanidinium cations are anchored onto the anionic subnetwork through hydrogen bonds (see Table 3 and Fig. 5), one of them bifurcated. The z altitudes of the guanidinium planes are close to 0.05, 0.45, 0.55 and 0.95. Such a cationic network (Fig. 6) contains pseudo-centres of symmetry. This is in agreement with the relatively weak SHG powder test (Kurtz & Perry, 1968) observed on a sample illuminated by YAG:Nd³⁺ laser radiation at $1.06 \text{ \mu m}$. The magnitude of the second-harmonic signal is of the same order as that of urea. In fact, closer inspection of the structure shows that the cation planes (Table 4) are not exactly perpendicular to the c axis, leading to a non-negligible contribution of microscopic hyperpolarizabilities to the macroscopic $\chi^{(2)}$

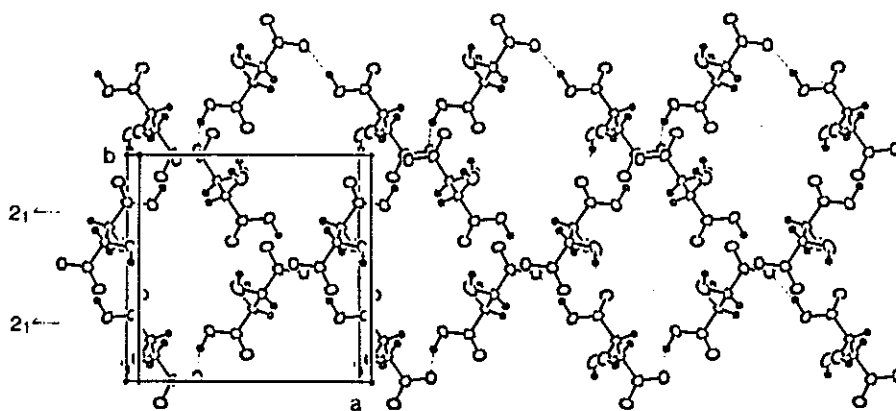


Fig. 2. Helical chains built up from the aggregation of L-monohydrogentartrate anions running along the a direction. Channels parallel to c are apparent.

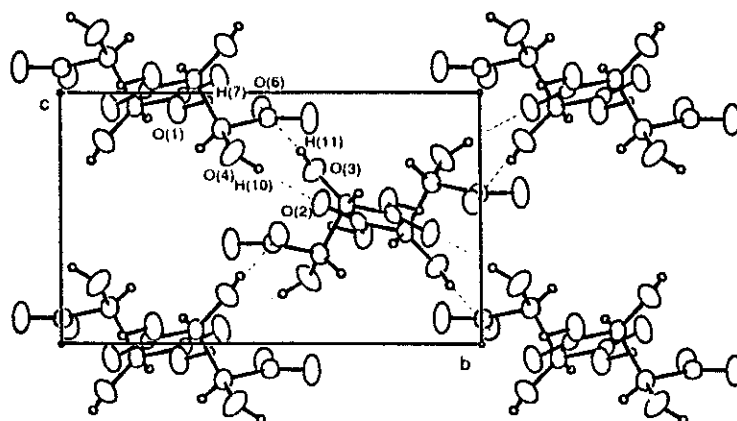


Fig. 3. Autoaggregation of anion chains inducing channels parallel to a .

tensor and hence a nonvanishing SHG signal. The dihedral angle between the guanidinium plane and the *ab* plane is about 8° .

The orientated gas model (Zyss & Oudar, 1982) provides an adequate framework allowing the microscopic hyperpolarizability β of the octupolar guanidinium cations to be related to the crystalline quadratic susceptibility tensor d . The general expression for the β hyperpolarizability tensor of purely octupolar $J=3$ planar symmetry, given by (1), is a

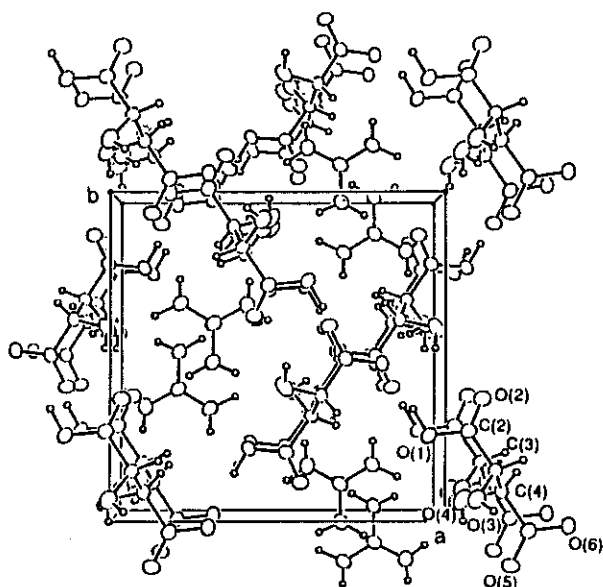


Fig. 4. *ab* projection displaying the encapsulation of guanidinium cations in channels parallel to *c*.

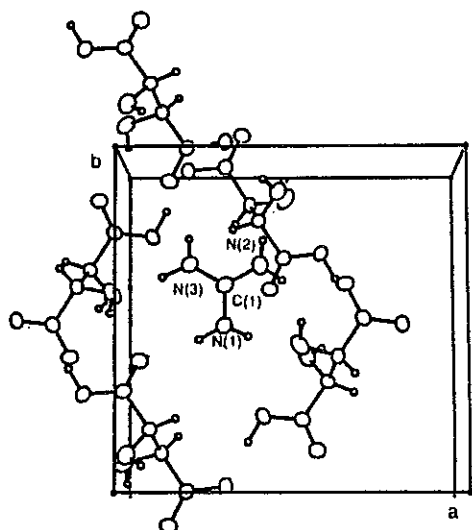


Fig. 5. Hydrogen-bond scheme of the guanidinium cation viewed along the *c* direction.

one-dimensional tensor that leads, after rotation, to the single nonvanishing b tensor coefficient in the orthorhombic 222 point-group symmetry assuming the validity of Kleinman conditions. b has been defined by Zyss & Oudar (1982) as the crystalline nonlinearity per molecule with local field corrections at this stage. We shall restrict the analysis to the geometry of current interest, whereby the angular deviation from the molecular $\{xyz\}$ to the crystalline $\{XYZ\}$ frames is small and cosine projection factors are accordingly approximated by their first-order expansions. The octupoles are oriented with respect to the molecular framework as shown in Fig. 1(a), the projection cosines of x , y and z being respectively:

$$x = \cos\alpha'X + \cos\beta'Y + \cos\gamma'Z; \quad (3)$$

$$y = \cos\alpha''X + \cos\beta''Y + \cos\gamma''Z; \quad (4)$$

$$z = \cos\alpha X + \cos\beta Y + \cos\gamma Z. \quad (5)$$

The assumption of small angular deviations means that x , y and z are respectively close to X , Y and Z and leads to the following simplified expressions:

$$x = X - \Delta\beta'Y + \Delta\alpha Z; \quad (6)$$

$$y = \Delta\beta'X + Y + \Delta\beta Z; \quad (7)$$

$$z = -\Delta\alpha X - \Delta\beta Y + Z; \quad (8)$$

where

$$\begin{aligned} \alpha' &= \Delta\alpha', & \beta' &= \pi/2 + \Delta\beta', & \gamma' &= \pi/2 + \Delta\gamma', \\ \alpha'' &= \pi/2 + \Delta\alpha', & \beta'' &= \Delta\beta'', & \gamma'' &= \pi/2 + \Delta\gamma'', \\ \alpha &= \pi/2 + \Delta\alpha, & \beta &= \pi/2 + \Delta\beta, & \gamma &= \Delta\gamma. \end{aligned}$$

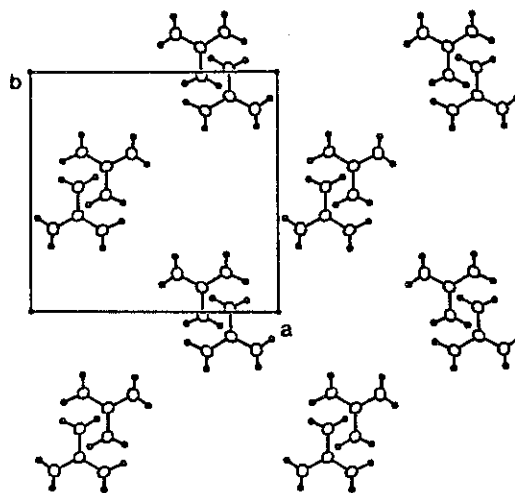


Fig. 6. Subnetwork of guanidinium cations (D_{3h}), which appears to form a quasi-centrosymmetrical packing in an *ab* projection. In fact, the cation planes are not exactly perpendicular to *c* (8° inclination).

Table 3. Main interatomic distances (Å) and bond angles (°) and their e.s.d.'s

L-Monohydrogentartrate anion

C(2)—C(3)	1.519 (3)	C(3)—C(2)—O(1)	114.3 (2)
C(2)—O(1)	1.309 (3)	C(3)—C(2)—O(2)	121.8 (2)
C(2)—O(2)	1.212 (3)	O(1)—C(2)—O(2)	123.9 (2)
C(3)—C(4)	1.538 (3)	C(2)—C(3)—C(4)	109.7 (2)
C(3)—O(3)	1.406 (3)	C(2)—C(3)—O(3)	109.9 (2)
C(3)—H(8)	0.94 (2)	C(2)—C(3)—H(8)	105 (1)
		C(4)—C(3)—O(3)	111.7 (2)
C(4)—C(5)	1.523 (3)	C(4)—C(3)—H(8)	105 (1)
C(4)—O(4)	1.412 (3)	O(3)—C(3)—H(8)	115 (1)
C(4)—H(9)	0.92 (2)		
C(5)—O(5)	1.237 (3)	C(3)—C(4)—C(5)	109.1 (2)
C(5)—O(6)	1.271 (1)	C(3)—C(4)—O(4)	108.6 (2)
		C(3)—C(4)—H(9)	108 (1)
O(1)—H(7)	0.99 (2)	C(5)—C(4)—O(4)	112.4 (2)
O(3)—H(11)	0.78 (2)	C(5)—C(4)—H(9)	108 (1)
O(4)—H(10)	0.81 (3)	O(4)—C(4)—H(9)	111 (1)
		C(4)—C(5)—O(5)	118.5 (2)
		C(4)—C(5)—O(6)	117.0 (2)
		O(5)—C(5)—O(6)	124.4 (2)
		C(2)—O(1)—H(7)	109 (1)
		C(3)—O(3)—H(11)	112 (2)
		C(4)—O(4)—H(10)	111 (2)

Guanidinium cation

C(1)—N(1)	1.320 (3)	N(1)—C(1)—N(2)	120.2 (2)
C(1)—N(2)	1.311 (3)	N(1)—C(1)—N(3)	119.4 (2)
C(1)—N(3)	1.321 (3)	N(2)—C(1)—N(3)	120.4 (2)
N(1)—H(1)	0.92 (1)	C(1)—N(1)—H(1)	121 (1)
N(1)—H(2)	0.85 (2)	C(1)—N(1)—N(2)	113 (1)
N(2)—N(5)	0.88 (2)	H(1)—N(1)—H(2)	124 (2)
N(2)—H(6)	0.80 (2)	C(1)—N(2)—H(5)	116 (1)
N(3)—H(3)	0.82 (2)	C(1)—N(2)—H(6)	125 (1)
N(3)—H(4)	0.98 (2)	H(5)—N(2)—H(6)	118 (2)
		C(1)—N(3)—H(3)	123 (1)
		C(1)—N(3)—H(4)	124 (1)
		H(3)—N(3)—H(4)	114 (2)

Hydrogen bonds

D—A	D—H	H—A	D—H—A
N(1)—H(1)···O(2)	2.944 (2)	0.92 (2)	2.04 (2)
N(1)—H(2)···O(3)	2.949 (2)	0.84 (2)	2.12 (2)
N(2)—H(5)···O(5)	2.985 (2)	0.88 (2)	2.20 (2)
N(2)—H(6)···O(3)	3.259 (3)	0.80 (2)	2.69 (2)
N(2)—H(6)···O(4)	3.556 (3)	0.80 (2)	2.88 (2)
N(3)—H(3)···O(5)	2.797 (2)	0.82 (2)	2.01 (2)
N(3)—H(4)···O(4)	2.976 (2)	0.98 (2)	2.10 (3)
O(1)—H(7)···O(6)	2.544 (2)	0.99 (2)	1.60 (2)
O(3)—H(11)···O(6)	2.725 (2)	0.78 (2)	1.95 (2)
O(4)—H(10)···O(2)	2.864 (2)	0.81 (3)	2.15 (3)

The Δ notation refers to small angles. Orthogonality conditions have helped reduce the number of small-angle parameters from nine to three, namely $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$ and $\Delta\beta'$.

Equations (6)–(8) can then be fed into tensor β as given by (1), leading to its rotated version b in the crystalline $\{XYZ\}$ frame, by multilinear development of the tensorial products (Schwartz, 1981)

$$b/\beta_0 = (\Delta\beta'X + Y + \Delta\beta Z) \otimes [(\Delta\beta'X + Y + \Delta\beta Z) \otimes (\Delta\beta'X + Y + \Delta\beta Z) - 3(X - \Delta\beta'Y + \Delta\alpha Z) \otimes (X - \Delta\beta'Y + \Delta\alpha Z)]. \quad (9)$$

Tensorial products are symmetric in nonresonant cases (Kleinman conditions) and terms containing

Table 4. Least-squares-plane orthonormal equation for the guanidinium cation

$$0.122 (2)X + 0.067 (2)Y - 0.9903 (2)Z = -5.29 (1),$$

based on a , b , c axes. X , Y , Z in Å.

Shifts (Å) of atoms used to find the least-squares plane orthonormal equation

C(1)	-0.009 (3)	N(2)	0.003 (2)
N(1)	0.003 (3)	N(3)	0.003 (3)

Shifts (Å) of H atoms in guanidinium plane

H(1)	-0.07 (2)	H(4)	-0.07 (3)
H(2)	0.16 (2)	H(5)	-0.09 (2)
H(3)	0.04 (2)	H(6)	-0.02 (2)

Direction cosines of the normal to the least-squares plane

$$N(\alpha = 97, \beta = 93.8, \gamma = 8^\circ)$$

angular deviations of degree higher than one (second-order infinitesimal quantities) are neglected. Furthermore, we may limit the development to $X \otimes Y \otimes Z$ coefficients, as the only nonvanishing crystalline coefficient in the 222 symmetry is b_{XYZ} ($b_{14} = b_{25} = b_{36}$ in contracted notation) (Yariv, 1989). These conditions greatly simplify the algebraic development, reducing b to

$$b = b_{XYZ} X \otimes Y \otimes Z = -6\Delta\alpha\beta_0 X \otimes Y \otimes Z. \quad (10)$$

A striking consequence of these considerations is that, within the small-angular-rotation approximation, only the $\Delta\alpha$ rotation of the octupole around its symmetry axis $y = Y$ will contribute to the crystalline b tensor. Such a $\Delta\alpha$ rotation refers to 'rolling' of the octupolar plane while $\Delta\beta$ is a 'pitch' angle and $\Delta\beta'$ is the simpler in-plane rotation shown in Fig. 7. Equation (10) clearly expresses the detrimental influence of a small roll angle $\Delta\alpha$ (see Fig. 7) and explains the relatively weak intensity of the SHG powder signal.

It is worthwhile generalizing the above analysis to arbitrary independent rotations of eventually large amplitudes around X , Y and Z defined by the angles φ (around X), θ (around Y) and ψ (around Z). We restrict the following analysis to independent

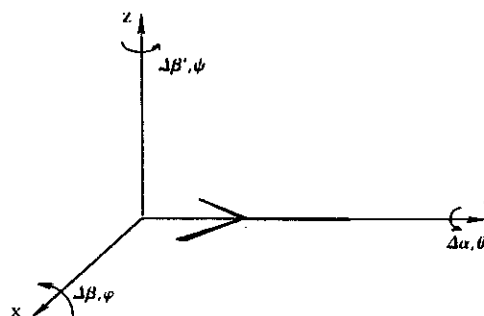


Fig. 7. Conventions defining the rotations of the guanidinium plane with respect to the principal crystalline dielectric axes. Δ indicates small angles.

rotations and point group 222. A more general analysis (*cf.* Zyss, 1991a), outside the scope of this paper, will be published elsewhere.

Rotation by θ around Y. ('Rolling' motion generalizing over $\Delta\alpha$ for large amplitudes.) The derivation is similar to that previously detailed for small rotations where all tensorial projection cosines are retained using

$$y = Y, \quad (11)$$

$$x = \cos\theta X + \sin\theta Z, \quad (12)$$

$$b/\beta_0 = Y \otimes [Y \otimes Y - 3(\cos\theta X + \sin\theta Z) \otimes (\cos\theta X + \sin\theta Z)], \quad (13)$$

$$b = -6\beta_0 \sin\theta \cos\theta X \otimes Y \otimes Z, \quad (14)$$

where coefficients other than $X \otimes Y \otimes Z$ were neglected. The 'optimal' b_{XYZ} magnitude is then obtained for $\theta = \pi/4$ as shown in Fig. 8. In this geometry, the two octupolar planes are perpendicular to each other with the rotation axis along a common twofold molecular symmetry axis, leading to a highly symmetric but noncentrosymmetric bimolecular structure. The optimal b coefficient is then given by

$$b_{\text{opt}} = -3\beta_0 X \otimes Y \otimes Z.$$

Rotation by φ around X. ('Pitch' motion generalizing over $\Delta\beta$ for large amplitudes.) We now have

$$x = X, \quad (15)$$

$$y = \cos\varphi Y + \sin\varphi Z, \quad (16)$$

$$b/\beta_0 = (\cos\varphi Y + \sin\varphi Z) \otimes [(\cos\varphi Y + \sin\varphi Z) \otimes (\cos\varphi Y + \sin\varphi Z) - 3X \otimes X], \quad (17)$$

$$\begin{aligned} b/\beta_0 = & \cos^3\varphi Y \otimes Y \otimes Y + \sin^3\varphi Z \otimes Z \otimes Z \\ & + 3\cos^2\varphi \sin\varphi Y \otimes Y \otimes Z \\ & + 3\cos\varphi \sin^2\varphi Y \otimes Z \otimes Z \\ & - 3\cos\varphi Y \otimes X \otimes X - 3\sin\varphi Z \otimes X \otimes X. \end{aligned} \quad (18)$$

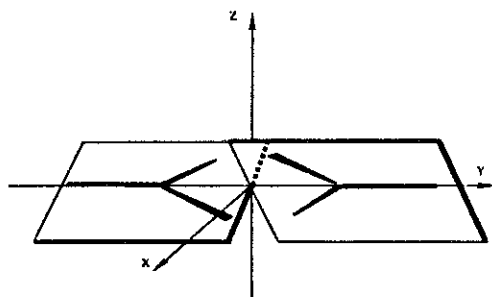


Fig. 8. Optimal noncentrosymmetric orientation of trigonal entities in the 222 crystalline unit cell for arbitrary rotations around the twofold crystalline symmetry axis Y , also taken as a common molecular twofold symmetry axis.

This expression does not contain any component along $X \otimes Y \otimes Z$, which demonstrates that, even for large amplitude, 'pitching' around a twofold axis does not contribute to a crystalline coefficient in the 222 point-group symmetry.

Rotation by ψ around Z. (In-plane rotation around an axis perpendicular to the octupolar plane as in Fig. 1a.) This rotation does not contribute to the b tensor since the 222 symmetry requires out-of-plane rotation to build up the single nonvanishing b_{XYZ} coefficient.

Finally, we are in a position to assess the adequacy of the actual guanidinium L-monohydrogentartrate structure for quadratic nonlinear optics by comparison with the optimal 222 structure obtained for $\theta = \pi/4$. A measure of the departure of the actual structure from the ideal one is the ratio $b_{XYZ}/b_{XYZ}^{\text{opt}} = 2\Delta\alpha \approx 0.28$. The b coefficient could thus be increased by a factor of four if the ideal geometry were reached by a more adequate hosting structure.

Concluding remarks

The guanidinium L-monohydrogentartrate crystal exemplifies an attempt at organizing nonpolar octupolar nonlinear guanidinium cations in an oriented guest-host structure cross-linked by multidirectional hydrogen bonds. The host lattice is an aggregated L-monohydrogentartrate polyanionic chain shaping a double array of orthogonal channels that locate the guest cations at their intersections. This attempt has proved only partially successful as it falls somewhat short of the optimal symmetry requirements for an octupolar nonlinear crystal. We have shown that an improvement by a factor of four could be achieved within the same orthorhombic crystal point group by adequate modification of the guest sublattice. In future, two strategies will be pursued. Firstly, use of an octupolar and possibly trigonal host so as to match the symmetry of the octupolar guest and hopefully lock the guest sublattice in a macroscopic octupolar arrangement. Secondly, and in combination with the first strategy, a variety of octupolar guests, other than guanidinium, will be investigated in this context with the additional potential benefit of tuning both the transparency and efficiency of the resulting crystal.

References

- AEKEROY, C. B., HITCHCOCK, P. B., MOYLE, B. D. & SEDDON, K. R. (1989). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **23**, 1856-1859.
- ALBERTSSON, J., OSKARSON, A. & STÅHL, K. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 537-544.
- AOKI, K., NAGANO, K. & IITAKA, Y. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 11-23.
- BARZOUKAS, M., BLANCHARD-DESCE, M., JOSSE, D., LEHN, J. M. & ZYSS, J. (1989). *Chem. Phys.* **133**, 323-329.

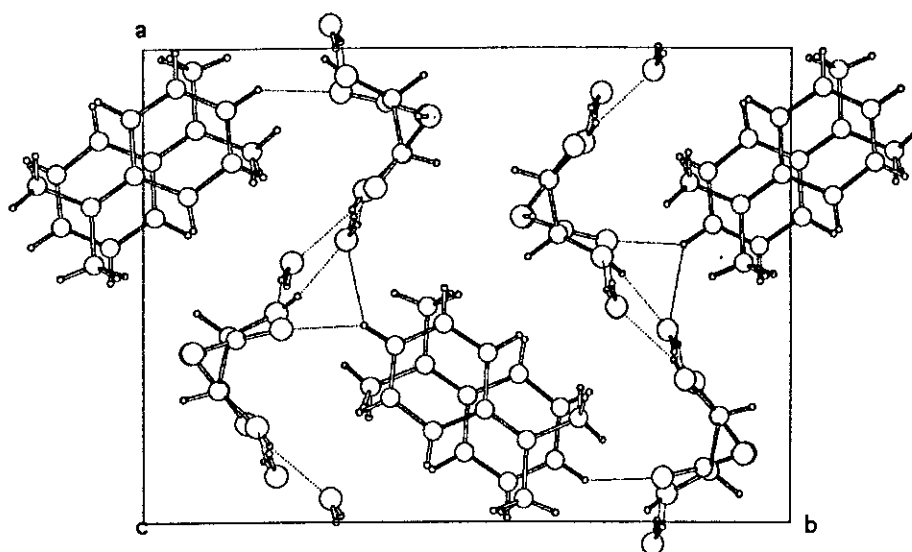
- BOHATY, L. & FRÖHLICH, R. (1983). *Z. Kristallogr.* **164**, 291–295.
- CHEN, C., WU, B., JIANG, A. & YOU, G. (1984). *Sci. Sin.* **B27**, 598–604.
- CHEN, C., WU, B., JIANG, A. & YOU, G. (1985). *Sci. Sin.* **B28**, 235–238.
- COX, S. D., GIER, T. E., STUCKY, G. D. & BIERLEIN, J. (1988). *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2986–2987.
- EIMERL, D., VELSKO, S., DAVIS, L., WANG, F., LOIOCONO, G. & KENNEDY, G. (1989). *IEEE J. Quantum Electron.* **25**, 179–193.
- Enraf-Nonius (1979). *Structure Determination Package*. Version RSX11M. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- FRÖHLICH, R. (1984). *Z. Kristallogr.* **168**, 109–112.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- KOTLER, Z., HIERLE, R., JOSSE, D., ZYSS, J. & MASSE, R. (1992). *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**, 534–547.
- KRUMBE, W., HAUSSÜHL, S. & FRÖHLICH, R. (1989). *Z. Kristallogr.* **187**, 309–318.
- KURTZ, S. K. & PERRY, T. T. (1968). *J. Appl. Phys.* **39**, 3798–3813.
- LEDoux, I. & ZYSS, J. (1982). *Chem. Phys.* **73**, 203–213.
- LEDoux, I., ZYSS, J., JUTAND, A. & AMATORE, C. (1991). *Chem. Phys.* **150**, 117–123.
- LEDoux, I., ZYSS, J., SIEGEL, J. S., BRIENNE, J. & LEIN, J. M. (1990). *Chem. Phys. Lett.* **172**, 440–444.
- LEI, S., HUANG, Q., ZHENG, Y., JIANG, A. & CHEN, C. (1989). *Acta Cryst. C* **45**, 1861–1863.
- LEVINE, B. F. & BETHEA, C. G. (1974). *Appl. Phys. Lett.* **24**, 445–447.
- LU, S.-F., HO, M.-Y. & HUANG, S.-L. (1982). *Acta Phys. Sin.* **31**, 948–955.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERQ, J.-P. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MASSE, R. & DURIF, A. (1990). *Z. Kristallogr.* **190**, 19–32.
- MASSE, R. & ZYSS, J. (1991). *Mol. Eng.* **1**, 141–152.
- MEREDITH, G. R. (1983). *Non-Linear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symposium Series No. 233, pp. 27–56. Washington, DC: American Chemical Society.
- NALWA, H. S., NAKAJIMA, K., WATANABE, T., NAKAMURA, K., YAMADA, A. & MIYATA, S. (1991). *J. Appl. Phys.* **30**, 983–989.
- NICOUD, J. F. & TWIEG, R. J. (1987). *Non-Linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Quantum Electronics: Principles and Applications*, Vol. 1, edited by D. S. CHEMLA & J. ZYSS, pp. 227–296. New York: Academic Press.
- OKAYA, Y., STEMPLE, N. R. & KAY, M. I. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 237–243.
- UDAR, J. L. & HIERLE, H. (1977). *J. Appl. Phys.* **48**, 2699–2704.
- UDAR, J. L. & LE PERSON, H. (1975). *Opt. Commun.* **15**, 258–262.
- UDAR, J. L. & LE PERSON, H. (1976). *Opt. Commun.* **18**, 410–411.
- UDAR, J. L. & ZYSS, J. (1982). *Phys. Rev. A*, **26**, 2016–2027.
- PIERRE, M., BALDECK, P. M., BLOCK, D., GEORGES, R., TROMMSDORF, H. P. & ZYSS, J. (1991). *Chem. Phys.* **156**, 103–111.
- SCHWARTZ, L. (1981). *Les Tenseurs*. Paris: Hermann.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, pp. 411–412. London: Macmillan.
- TAM, W., GUERIN, B., CALABRESE, J. C. & STEVENSON, S. M. (1989). *Chem. Phys. Lett.* **154**, 93–96.
- WANG, Y., TAM, W., STEVENSON, S. H., CLEMENT, R. A. & CALABRESE, J. C. (1988). *Chem. Phys. Lett.* **148**, 136–141.
- YARIV, A. (1989). *Quantum Electronics*, pp. 298–325, 378–452. New York: Wiley.
- ZIOLO, R. F., GUNTER, W. H. H., MEREDITH, G. R., WILLIAMS, D. J. & TROUP, J. M. (1982). *Acta Cryst. B* **38**, 341–343.
- ZYSS, J. (1991a). *Nonlinear Opt.* **1**, 1–18.
- ZYSS, J. (1991b). *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electro-optics and Molecular Electronics*, edited by J. L. BREDAS, pp. 545–557. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- ZYSS, J. (1992). *J. Chem. Phys.* Submitted.
- ZYSS, J. & CHEMLA, D. S. (1987). *Non-Linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Quantum Electronics: Principles and Applications*, Vol. 1, edited by D. S. CHEMLA & J. ZYSS, pp. 227–296. New York: Academic Press.
- ZYSS, J., CHEMLA, D. S. & NICOUD, J. F. (1981). *J. Chem. Phys.* **74**, 4800–4811.
- ZYSS, J., LEDoux, I., BERTAULT, M. & TOUPET, E. (1991). *Chem. Phys. Lett.* **150**, 125–135.
- ZYSS, J., NICOUD, J. F. & COQUILLAY, M. (1984). *J. Chem. Phys.* **81**, 4160–4167.
- ZYSS, J. & OUDAR, J. L. (1982). *Phys. Rev. A*, **26**, 2028–2048.

Crystal structure of dimethylaminopyridinium- L-monohydrogentartrate dihydrate, $(C_7H_{11}N_2)(C_4H_5O_6)(H_2O)_2$

J. Pécaut

Laboratoire de Cristallographie, associé à l'Université, J.Fournier C.N.R.S., B.P. 166,
38042 Grenoble-Cedex 09, France

(Received February 23, 1993)



Source of material: Crystals have been prepared by slow evaporation at room temperature from a L-tartaric acid and dimethylaminopyridine stoichiometric aqueous solution. The structure aims at ordering pyridinium cations derivatives in polar arrangement. This crystal engineering strategy is of advantage to quadratic non linear optical applications. The dimethylaminopyridinium cations are anchored onto an organic matrix (L-tartaric acid), well known for its acentric chain arrangement. In this case, the resulting cation packing is pseudocentric.

Orthorhombic, $P2_12_12_1$ (No. 19), $a = 11.851(2) \text{ \AA}$, $b = 16.478(3) \text{ \AA}$, $c = 7.324(1) \text{ \AA}$,
 $V = 1430.2 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R = 0.037$.

Table 1. Parameters used for the X-ray data collection

Diffraction type:	Enraf-Nonius CAD4	Criterion for unobserved reflections:	$F_o < 3 \sigma(F_o)$
Wave length:	Ag $K\alpha$ radiation (0.5608 Å)	Number of refined parameters:	270
Crystal characteristics:	long white prism, size 2.0 x 1.0 x 10.0 mm	Scan mode:	ω
Temperature of measurement:	293 K	μ :	6.98 cm ⁻¹
2 $\theta_{\max}$:	60°	Structure solution program used:	SDP
Number of unique reflections:	2054		

Table 2. Final atomic coordinates and displacement parameters (in Å²)

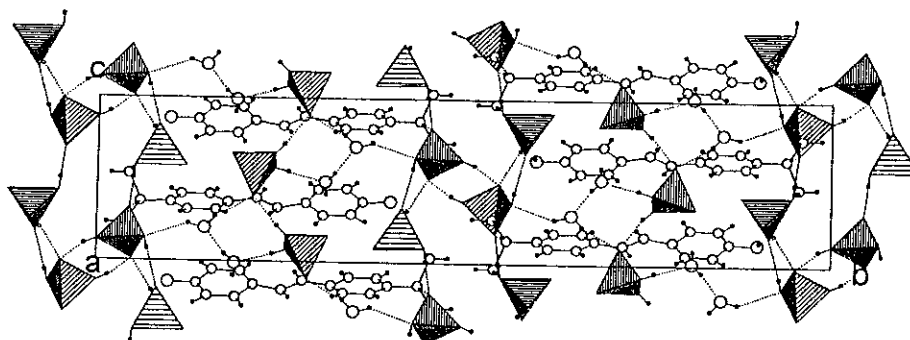
Atom	x	y	z	U ₁₁ /U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C(1)	0.2784(2)	0.1139(1)	0.4938(2)	0.0346(8)	0.0329(8)	0.0173(6)	-0.0059(8)	0.0020(7)	0.0002(7)
C(2)	0.2774(2)	0.1121(1)	0.2845(2)	0.0351(9)	0.0368(9)	0.0154(6)	-0.0012(8)	-0.0013(7)	-0.0009(7)
C(3)	0.3938(2)	0.1281(1)	0.2057(2)	0.0307(8)	0.050(1)	0.0151(5)	0.0053(9)	0.0003(7)	-0.0019(8)
C(4)	0.3855(2)	0.1379(1)	-0.0037(2)	0.0295(8)	0.048(1)	0.0147(5)	0.0082(8)	-0.0001(7)	-0.0009(7)
O(1)	0.3561(1)	0.07109(9)	0.5707(2)	0.0481(7)	0.0440(7)	0.0180(5)	0.0079(7)	-0.0011(6)	0.0007(6)
O(2)	0.2069(1)	0.1535(1)	0.5720(2)	0.0532(8)	0.0680(9)	0.0215(6)	0.0185(8)	0.0048(7)	-0.0009(7)
O(3)	0.2000(1)	0.1692(1)	0.2168(2)	0.0414(7)	0.082(1)	0.0201(6)	0.0226(8)	0.0022(6)	0.0054(7)
O(4)	0.4416(2)	0.1973(1)	0.2875(2)	0.0588(8)	0.086(1)	0.0197(6)	-0.0374(8)	0.0021(7)	-0.0031(8)
O(5)	0.4078(2)	0.2048(1)	-0.0697(2)	0.066(1)	0.0549(8)	0.0224(6)	-0.0150(8)	0.0058(8)	0.0004(7)
O(6)	0.3573(2)	0.07460(9)	-0.0886(2)	0.074(1)	0.0411(7)	0.0164(5)	0.0071(8)	-0.0015(7)	-0.0007(6)
H(O1)	0.356(6)	0.089(4)	0.71(1)	0.089(1)					
H(C2)	0.258(2)	0.060(1)	0.248(3)	0.005(5)					
H(O3)	0.160(2)	0.188(2)	0.278(4)	0.038(9)					
H(C3)	0.442(2)	0.080(1)	0.225(3)	0.009(5)					
H(O4)	0.478(2)	0.230(1)	0.231(4)	0.022(6)					
C(5)	0.7650(2)	0.0131(1)	0.4417(3)	0.047(1)	0.0365(9)	0.0331(9)	0.0055(9)	-0.002(1)	0.0005(9)
C(6)	0.8100(2)	-0.0666(2)	0.4339(4)	0.070(2)	0.043(1)	0.058(1)	0.019(1)	0.006(1)	0.003(1)
C(7)	0.7396(3)	-0.1316(2)	0.4381(4)	0.131(3)	0.034(1)	0.060(2)	0.009(2)	0.018(2)	-0.002(1)
C(8)	0.5823(3)	-0.0494(2)	0.4598(4)	0.064(2)	0.070(2)	0.047(1)	-0.020(1)	0.001(1)	-0.005(1)
C(9)	0.6451(2)	0.0180(1)	0.4550(4)	0.046(1)	0.045(1)	0.048(1)	0.001(1)	0.000(1)	0.000(1)
C(10)	0.9535(2)	0.0743(2)	0.4423(5)	0.039(1)	0.079(2)	0.083(2)	0.001(1)	0.000(2)	0.006(2)
C(11)	0.7835(2)	0.1611(1)	0.4362(4)	0.060(1)	0.037(1)	0.076(2)	0.004(1)	0.011(2)	-0.002(1)
N(1)	0.6285(3)	-0.1235(1)	0.4511(3)	0.108(2)	0.052(1)	0.053(1)	-0.030(1)	0.017(1)	-0.010(1)
N(2)	0.8299(2)	0.0787(1)	0.4370(3)	0.0391(9)	0.0413(9)	0.055(1)	0.0046(8)	0.0017(9)	-0.003(1)
H(1)	0.586(3)	-0.171(2)	0.438(6)	0.089(1)					
H(2)	0.507(2)	-0.049(2)	0.461(4)	0.024(8)					
H(3)	0.608(2)	0.067(2)	0.467(4)	0.025(8)					
H(4)	0.883(2)	-0.076(2)	0.425(4)	0.041(9)					
H(5)	0.771(3)	-0.178(2)	0.437(4)	0.05(1)					
H(6)	0.978(4)	0.028(2)	0.537(6)	0.101(1)					
H(7)	0.982(4)	0.125(2)	0.441(6)	0.101(1)					

Crystal structure of dimethylammonium stilbazolium-N-hydroxide bis(dihydrogenphosphate)(trihydrogenphosphate) dihydrate, $(C_{15}H_{18}N_2O)(H_2PO_4)_2(H_3PO_4)(H_2O)_2$

J. Pécaut and R. Masse

Laboratoire de Cristallographie, associé à l'Université J. Fourier, C.N.R.S., B.P. 166,
38042 Grenoble Cedex 09, France

(Received June 15, 1993)



Source of material: Crystals have been prepared by slow evaporation of a dimethylamino stilbazolium-N-oxide phosphoric acidic solution at room temperature.

This structure illustrates a crystal engineering strategy that aims at ordering nonlinear optical chromophores in inorganic host matrices. This stilbazolium derivative cation is anchored onto phosphate layers through three dimensional short hydrogen bond network by two opposite groups. This situation is not favourable to a noncentrosymmetrical arrangement.

Monoclinic, $P2_1/c$ (No. 14), $a = 8.754(7) \text{ \AA}$, $b = 35.43(3) \text{ \AA}$, $c = 8.028(4) \text{ \AA}$,
 $\beta = 91.65(5)^\circ$, $V = 2488.9 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R = 0.045$.

Table 2. (Continued)

Atom	x	y	z	U _{iso} /U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C(8)	0.1976(7)	0.3214(1)	0.8595(6)	0.134(4)	0.028(2)	0.055(2)	-0.017(2)	-0.041(3)	0.006(2)
C(9)	0.0837(6)	0.3452(1)	0.9068(7)	0.077(3)	0.059(2)	0.083(3)	-0.036(2)	-0.030(3)	0.029(2)
C(10)	0.0996(5)	0.3840(1)	0.9062(6)	0.047(2)	0.043(2)	0.067(3)	-0.012(2)	-0.002(2)	0.009(2)
C(11)	0.2365(4)	0.39868(9)	0.8597(4)	0.047(2)	0.027(1)	0.034(2)	-0.006(1)	0.000(2)	-0.002(1)
C(12)	0.3533(6)	0.3761(1)	0.8126(6)	0.068(3)	0.043(2)	0.079(3)	0.002(2)	0.030(2)	-0.004(2)
C(13)	0.3316(7)	0.3376(1)	0.8133(7)	0.126(4)	0.045(2)	0.072(3)	0.025(3)	0.013(3)	-0.013(2)
C(14)	0.2400(6)	0.4567(1)	1.0313(5)	0.096(3)	0.042(2)	0.041(2)	-0.006(2)	0.009(2)	-0.011(2)
C(15)	0.1620(5)	0.4602(1)	0.7324(5)	0.063(3)	0.046(2)	0.052(2)	0.000(2)	-0.005(2)	0.010(2)
N(1)	0.1288(3)	0.13752(8)	0.8669(4)	0.037(1)	0.028(1)	0.039(1)	-0.003(1)	0.000(1)	-0.003(1)
N(2)	0.2594(4)	0.44003(8)	0.8606(4)	0.041(2)	0.032(1)	0.0000(1)	-0.006(1)	0.006(1)	-0.001(1)
O	0.1180(3)	0.09901(7)	0.8695(4)	0.049(2)	0.033(1)	0.073(2)	-0.003(1)	-0.001(1)	0.000(1)
H(1)	0.345(5)	0.200(1)	0.730(5)	0.025(1)					
H(2)	0.314(5)	0.134(1)	0.746(5)	0.038(1)					
H(3)	-0.051(5)	0.145(1)	0.983(5)	0.038(1)					
H(4)	-0.024(5)	0.209(1)	0.978(6)	0.038(1)					
H(6)	0.322(5)	0.263(1)	0.788(5)	0.038(1)					
H(7)	0.042(5)	0.272(1)	0.935(5)	0.02(1)					
H(9)	0.003(5)	0.336(1)	0.935(5)	0.038(1)					
H(10)	0.025(5)	0.398(1)	0.938(6)	0.038(1)					
H(12)	0.446(5)	0.386(1)	0.792(5)	0.025(1)					
H(13)	0.406(5)	0.324(1)	0.794(6)	0.038(1)					
H(14)	0.270(5)	0.482(1)	1.031(5)	0.03(1)					
H(15)	0.127(5)	0.455(1)	0.0000(6)	0.051(1)					
H(16)	0.323(6)	0.441(1)	1.114(7)	0.063(1)					
H(17)	0.192(5)	0.487(1)	0.730(5)	0.038(1)					
H(18)	0.049(5)	0.455(1)	0.746(5)	0.038(1)					
H(19)	0.185(5)	0.449(1)	0.629(5)	0.038(1)					
H(20)	0.029(5)	0.097(1)	0.857(5)	0.02(1)					
H(N2)	0.359(4)	0.445(1)	0.840(4)	0.7(7)					
O(W1)	0.4321(4)	0.81197(8)	0.0130(3)	0.085(2)	0.053(2)	0.037(1)	-0.002(2)	0.006(2)	0.002(1)
H1(W1)	0.370(5)	0.825(1)	-0.042(6)	0.038(1)					
H2(W1)	0.401(6)	0.813(1)	0.088(6)	0.051(1)					
O(W2)	0.2554(4)	0.85255(8)	0.7984(4)	0.084(2)	0.053(2)	0.044(1)	0.000(2)	0.002(2)	-0.007(1)
H1(W2)	0.248(5)	0.838(1)	0.730(6)	0.051(1)					
H2(W2)	0.263(5)	0.875(1)	0.772(5)	0.038(1)					

Further details of the structure determination (e.g. structure factors) have been deposited within the relevant database and can be accessed as Collection No. 400191 or ordered from the Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Federal Republic of Germany.

Table 1. Parameters used for the X-ray data collection

Diffractometer type:	Enraf-Nonius CAD4	Criterion for unobserved reflections:	$F_o < 3 \sigma(F_o)$
Wave length:	Ag K_{α} radiation (0.5608 Å)	Number of refined parameters:	454
Crystal characteristics:	yellow light prism, size 0.2 x 0.2 x 3.0 mm	Scan mode:	ω
Temperature of measurement:	293 K	μ :	15.59 cm ⁻¹
2 $\theta_{\max}$:	50°	Structure solution program used:	SDP
Number of unique reflections:	3960		

Table 2. Final atomic coordinates and displacement parameters (in Å²)

Atom	x	y	z	U _{iso} /U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
P(1)	0.2757(1)	0.91206(3)	0.3103(1)	0.0518(5)	0.0282(4)	0.0300(4)	-0.0030(4)	0.0044(4)	0.0003(4)
O(11)	0.2527(4)	0.87793(7)	0.4195(3)	0.088(2)	0.036(1)	0.048(1)	0.000(1)	0.030(1)	0.009(1)
O(12)	0.1629(3)	0.91664(8)	0.1679(3)	0.047(1)	0.067(2)	0.037(1)	-0.020(1)	0.000(1)	0.000(1)
O(13)	0.2623(4)	0.94799(7)	0.4182(4)	0.084(2)	0.036(1)	0.045(1)	0.014(1)	-0.019(1)	-0.009(1)
O(14)	0.4410(3)	0.90906(8)	0.2441(3)	0.054(2)	0.052(1)	0.046(1)	0.003(1)	0.007(1)	0.022(1)
H2(P1)	0.101(8)	0.912(2)	0.170(8)	0.101(1)					
H3(P1)	0.313(5)	0.950(1)	0.494(6)	0.038(1)					
H4(P1)	0.443(5)	0.923(1)	0.188(5)	0.02(1)					
P(2)	0.6224(1)	0.03939(2)	0.1483(1)	0.0350(4)	0.0295(4)	0.0247(3)	-0.0010(4)	0.0010(3)	-0.0005(4)
O(21)	0.5063(3)	0.04845(7)	0.0111(3)	0.044(1)	0.035(1)	0.033(1)	-0.003(1)	-0.007(1)	0.007(1)
O(22)	0.5617(3)	0.04407(8)	0.3205(3)	0.048(1)	0.056(1)	0.029(1)	0.005(1)	0.006(1)	-0.007(1)
O(23)	0.7650(3)	0.06589(8)	0.1391(3)	0.051(2)	0.059(2)	0.037(1)	-0.021(1)	0.000(1)	0.003(1)
O(24)	0.6891(3)	-0.00077(7)	0.1239(3)	0.046(1)	0.041(1)	0.044(1)	0.007(1)	-0.008(1)	-0.011(1)
H3(P2)	0.788(5)	0.069(1)	0.070(6)	0.038(1)					
H4(P2)	0.622(5)	-0.016(1)	0.094(5)	0.02(1)					
P(3)	0.6903(1)	0.28025(2)	0.0676(1)	0.0421(4)	0.0285(4)	0.0261(3)	0.0012(4)	0.0097(3)	-0.0008(3)
O(31)	0.7449(3)	0.28776(7)	-0.1046(3)	0.064(2)	0.039(1)	0.023(1)	-0.002(1)	0.012(1)	0.000(1)
O(32)	0.6532(4)	0.31654(7)	0.1601(3)	0.097(2)	0.037(1)	0.042(1)	0.005(1)	0.031(1)	-0.006(1)
O(33)	0.5401(3)	0.25692(8)	0.0719(4)	0.039(1)	0.047(1)	0.054(2)	0.000(1)	0.008(1)	-0.001(1)
O(34)	0.8164(3)	0.25763(7)	0.1629(3)	0.039(1)	0.050(1)	0.040(1)	-0.001(1)	0.004(1)	0.013(1)
H3(P3)	0.549(4)	0.239(1)	0.047(5)	0.02(1)					
H4(P3)	0.792(5)	0.245(1)	0.216(6)	0.051(1)					
C(1)	0.2634(5)	0.1903(1)	0.7831(6)	0.070(3)	0.056(2)	0.053(2)	-0.031(2)	-0.012(2)	0.014(2)
C(2)	0.2473(5)	0.1524(1)	0.7883(5)	0.039(2)	0.054(2)	0.047(2)	-0.007(2)	0.006(2)	-0.003(2)
C(3)	0.0278(5)	0.1591(1)	0.9455(5)	0.043(2)	0.052(2)	0.043(2)	0.002(2)	0.005(2)	-0.006(2)
C(4)	0.0442(6)	0.1972(1)	0.9389(6)	0.073(3)	0.048(2)	0.064(2)	0.023(2)	-0.021(2)	-0.023(2)
C(5)	0.1636(6)	0.2145(1)	0.8584(5)	0.099(3)	0.034(2)	0.057(2)	-0.014(2)	-0.045(2)	0.007(2)
C(6a)	0.2205(7)	0.2535(2)	0.8280(8)	0.034(3)	0.033(3)	0.039(3)	-0.007(3)	0.006(3)	0.002(3)
C(6b)	0.1295(9)	0.2564(2)	0.891(1)	0.037(4)	0.026(3)	0.045(4)	0.006(3)	0.001(3)	-0.001(3)
C(7a)	0.1368(7)	0.2818(2)	0.8837(8)	0.035(3)	0.035(3)	0.042(3)	-0.005(3)	0.006(3)	0.002(3)
C(7b)	0.2340(9)	0.2788(2)	0.832(1)	0.039(4)	0.030(3)	0.037(4)	-0.001(3)	0.003(3)	-0.002(3)

Conclusion

I - Des nouveaux composés organo-minéraux optiquement non linéaires

L'objectif de ce travail était de concevoir à partir de chromophores organiques des nouveaux matériaux ayant des propriétés optiques non linéaires quadratiques, possédant une croissance cristalline aisée et un domaine de transparence optimum (du visible à l'infrarouge). Ces trois qualités constituent les caractéristiques d'un composé industrialisable, c'est-à-dire pouvant concurrencer les cristaux non linéaires actuels tels que $K^+H_2PO_4^-$ (KDP), $K^+TiOPO_4^-$ (KTP), $LiNbO_3$ pour les minéraux ou le 3-méthyl-4-nitropyridine-N-oxyde (POM), le N-(4-nitrophényl)-L-prolinol (NPP) pour les organiques.

Il est intéressant de connaître la proportion de cristaux performants, c'est-à-dire réunissant à la fois de forts coefficients χ_{ijk} , un large domaine de transparence et une grande faisabilité. L'équipe du laboratoire de cristallographie du C.N.R.S. de Grenoble travaille depuis près de cinq ans dans ce domaine. Environ 70 matériaux nouveaux ont été synthétisés. 25 composés, dont seulement 12 sont non centrosymétriques ont été étudiés pour comprendre le système d'accrochage des molécules organiques, sur leur matrice organique ou minérale. Ces 12 matériaux qui peuvent générer un signal de second harmonique ne comportent pas tous une cristallogénèse aisée. Seulement 5 d'entre eux sont susceptibles de concurrencer les cristaux déjà industrialisés. Il s'agit :

- du monohydrogéo-L-tartrate de 2-amino-5-nitropyridinium (2A5NPLT)
- de deux composés isostructuraux : le monohydrogéo-phosphate et l'arséniate de 2-amino-5-nitropyridinium (2A5NPDP et 2A5NPDA_s)
- de deux autres composés isostructuraux : le chlorure et le bromure de 2-amino-5-nitropyridinium (2A5NPCl et 2A5NPBr).

Les trois derniers composés ont été découverts, préparés et décrits dans le présent travail.

La série des composés d'addition du 4-nitropyridine-N-oxyde comporte deux matériaux intéressants pour leurs propriétés optiques non linéaires quadratiques mais leur croissance cristalline est moins aisée que celle des sels précédents. Le chlorure de cadmium de la bis (4-nitropyridine-N-oxyde) possède une croissance cristalline en

aiguille. Le dibromure mercurique de la 4-nitropyridine-N-oxyde, structure polaire par excellence (P1), croit de façon isotrope. Son étude est en cours.

Le nitrate de cuivre associé à la 4-méthoxypyridine-N-oxyde cristallise en un composé non centrosymétrique, malheureusement trop sensible à l'humidité pour pouvoir être étudié.

Voici un résumé des propriétés connues des matériaux non centrosymétriques décrits dans ce travail :

Composés	Génération de second harmonique	Taille des cristaux mm ³	Couleur ou seuil de transparence (nm)	Groupe d'espace
2A5NPCl	MAP	7 x 8 x 3	jaune clair ≈400	P2 ₁
2A5NPBr	POM	0,8 x 0,8 x 0,5	jaune clair ≈400	P2 ₁
2A5NPDA _s	KTP	25 x 4 x 2	jaune clair 420	Pna2 ₁
(C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺) ₂ Cr ₂ O ₇ ²⁻	KDP	0,2 x 0,3 x 0,6	rouge foncé	P2 ₁ nb
(C ₅ H ₆ N ₃ O ₂ ⁺) ₃ InCl ₆ ³⁻	positif	0,2 x 0,3 x 0,3	jaune	P1
C ₅ H ₄ N ₂ O ₃ (HgBr ₂) ₂	POM	0,3 x 0,3 x 0,3	jaune	P1
(C ₅ H ₄ N ₂ O ₃) ₂ CdCl ₂	KTP	0,8 x 0,5 x 18	jaune clair	Fdd2
C(NH ₂) ₃ ⁺ C ₄ H ₅ O ₆ ⁻	urée	15 x 10 x 5	blanc	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
C ₇ H ₁₁ N ₂ ⁺ C ₄ H ₅ O ₆ ⁻ , 2H ₂ O	urée	15 x 2 x 1	blanc	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁

II - Perspectives

Le cation 2-amino-5-nitropyridinium a été introduit dans un grand nombre de matrices acides. Ces acides comportent jusqu'à deux radicaux donneurs et deux radicaux accepteurs de protons comme dans le cas du 2A5NPDP. Il serait intéressant de synthétiser des sels dont la matrice contient plus de donneurs et d'accepteurs de protons, c'est-à-dire aptes à former des cages anioniques. Souvent, ces matrices sont organiques (cas du 2A5NPLT) et peuvent établir une forte cohésion cations-anions.

Avec les molécules neutres, 4-nitropyridine-N-oxyde ou 4-méthoxypyridine-N-oxyde, les composés obtenus efficaces en génération de second harmonique, sont de deux types :

- le $C_5H_4N_2O_3$ ($HgBr_2$)₂ dont la stoechiométrie double le nombre d'atomes accepteurs d'électrons (créant dans ce cas les interactions $N-O\cdots Hg$) et accepteurs de protons (créant alors les liaisons hydrogène $C-H\cdots Br$) de la matrice.

- le $(C_5H_4N_2O_3)_2$ $CdCl_2$ dont les chaînes minérales à caractère polymère orientent les molécules organiques en motifs d'arêtes de poisson.

Il s'agit dans un premier temps d'examiner d'autres matrices minérales aptes à former des chaînes ou des couches polymères de manière à induire des arrangements polaires, et dans un deuxième temps d'envisager d'inverser la stoechiométrie courante (un sel de métal de transition pour deux molécules organiques) de manière à augmenter le nombre de "points d'accrochage" des molécules, comme dans le cas des sels de 2-amino-5-nitropyridinium.

Le sel de diméthylaminostilbazolium-N-oxyde et d'acide phosphorique obtenu n'est pas celui espéré : deux protons ont été fixés sur la molécule organique. Il serait intéressant de connaître le produit issu de la fixation d'un seul proton. Il faudrait peut-être utiliser alors un acide plus faible que l'acide monophosphorique. Nous pourrions aussi utiliser comme matrices d'accueil des sels de métaux de transition de la même manière que pour les dérivés de la pyridine-N-oxyde. D'autres dérivés des stilbènes sont utilisables dans la même démarche que pour le diméthylaminostilbazolium-N-oxyde.

La découverte de nouveaux cristaux à fortes non linéarités et industrialisables constitue toujours un défi. Néanmoins, le présent travail ouvre plusieurs domaines de recherche autour de ces nouveaux matériaux :

- Le système binaire $HBr-2A5NP$ possède deux phases d'équilibre, stables et comportant la même formule développée. L'une de ces phases cristallise dans le groupe $P2_1$, l'autre dans le groupe $P2_1/a$. L'étude de la transition de phase du composé $C_5H_6N_3O_2^+ Br^-$ peut s'avérer utile pour découvrir les conditions de croissance de la phase non centrosymétrique, favorable à l'obtention de monocristaux volumineux.

- Des solutions solides entre les différents sels isostructuraux découverts dans ce travail sont envisageables. Il s'agit d'une part du dihydrogénomonoarséniate et du dihydrogénomonoarséniate de 2-amino-5-nitropyridinium et

d'autre part du chlorure et du bromure de 2-amino-5-nitropyridinium. Grâce à des solutions solides, nous pourrions obtenir des structures épitaxiées à indices variables. Les applications directes de ces types de matériau sont les guides d'onde optiques.

Ces quatre matériaux ont donc un intérêt évident dans le domaine de l'optique non linéaire. Au cours de ce travail, la préparation chimique d'une part et les applications potentielles des chlorure et bromure de 2-amino-5-nitropyridinium (doublement de fréquence, effet Pockels, oscillation paramétrique optique, guide d'onde) ont fait l'objet d'un brevet en collaboration avec France Télécom (Bagneux).

ANNEXES

I - Critères d'évaluation des distances interatomiques et des liaisons hydrogène

Les sels organiques et composés de coordination décrits dans ce mémoire sont constitués d'entités organiques optiquement non linéaires ancrées dans des matrices minérales anioniques ou neutres par un réseau de liaisons hydrogène et métal-oxygène. Pour apprécier les liaisons chimiques qui assurent la cohésion du cristal, nous discutons de cette cohésion en termes de distances interatomiques. Ces distances interatomiques observées sont comparées à des distances étalons définies par la somme de rayons ioniques ou de van der Waals eux-mêmes issus de coordinations types observées dans de nombreuses structures.

Pour les rayons de van der Waals nous nous référons à l'article de Nyburg et Faerman⁽¹⁾, pour les rayons ioniques à l'article de Shannon et Prewitt⁽²⁾. Voici les valeurs des rayons des éléments utilisés dans ce mémoire :

atome	H	O	F	Cl	Cl	Br	I
rayon	1	1,54	1,38	1,78	1,81	1,96	2,20
nature		v. d. W.	v. d. W.	v. d. W.	ion(-1)	ion(-1)	ion(-1)

atome	Ag	Co	Cd	Cu	Zn	Hg
rayon	1,26	0,72	0,97	0,72	0,74	1,10
nature	ion(+1)	ion(+2)	ion(+2)	ion(+2)	ion(+2)	ion(+2)

Le critère retenu pour l'existence d'une liaison hydrogène, en plus de l'observation de l'angle $\widehat{D-H-A}$, est le suivant : $d_{H-A} \leq r_H + r_A$; r_H étant le rayon de l'atome d'hydrogène et r_A le rayon de van der Waals de l'accepteur dans le cas des ions et des sels de métaux de transition, ou son rayon ionique. Par exemple, $d_{H-O} \leq 2,54 \text{ \AA}$ sera une limite pour les liaisons du type $N-H \cdots O$ ou $C-H \cdots O$. Ces critères sont valables pour des structures déterminées aux rayons X. Remarque : selon les définitions de Steiner et Saenger⁽³⁾ basées sur des déterminations par diffraction neutronique de structures cristallines contenant des molécules d'eau, les auteurs admettent que des liaisons hydrogène existent jusqu'à $H \cdots O \leq 3 \text{ \AA}$, lorsque les atomes donneurs sont des atomes de carbone de molécules organiques : $C-H \cdots O$.

II - Paramètres de collecte et coordonnées atomiques des sels de 2-amino-5-nitropyridinium

II. 1 - L'hexachloroindate de ter(2-amino-5-nitropyridinium)

Un monocristal de dimensions 0,48 x 0,32 x 0,24 mm³ est orienté sur un diffractomètre 4 cercles CAD4 Nonius. Les principales données de la collecte des intensités sont les suivantes :

Longueur d'onde utilisée	AgK α (0,5608 Å)
Absorption (AgK α)	7,711 cm ⁻¹
Monochromateur	graphite
Angle de balayage	2—30°
Mode de balayage	ω scan
Largeur de balayage	1,2°
Vitesse de balayage	≥0,02° s ⁻¹
Nombre de réflexions collectées	16730
Temps de mesure du fond continu	≤32,5 s
Réflexions de référence	2 standards d'intensité (vérifiés toutes les 7200s). 2 standards d'orientation (vérifiés toutes les 400 réflexions).
Masse molaire	712,88
Z, densité calculée	4, 1,755 g/cm ³

Les coordonnées des atomes dans la maille et les facteurs d'agitation thermique sont :

Atome	x	y	z	B _{eq} B _{iso} *	Atome	x	y	z	B _{eq} B _{iso} *
IN1	0.25458(2)	0.08947(1)	0.11596(3)	2.606(4)	C25	0.0578(4)	0.2211(1)	-0.0743(6)	4.35(9)
Cl1	0.02688(8)	0.08672(4)	0.0721(1)	4.72(2)	N21	0.1206(3)	0.2198(1)	0.0915(5)	4.14(7)
Cl2	0.48204(8)	0.08541(4)	0.1595(2)	4.32(2)	N22	0.1736(4)	0.2435(1)	0.3764(6)	6.0(1)
Cl3	0.24760(9)	0.02728(3)	-0.0896(1)	3.74(2)	N23	-0.0869(5)	0.2543(1)	-0.2954(6)	6.6(1)
Cl4	0.2438(1)	0.13401(3)	-0.1551(1)	3.98(2)	O21	-0.0594(4)	0.2313(1)	-0.4082(5)	8.0(1)
Cl5	0.2699(1)	0.15041(3)	0.3209(1)	4.15(2)	O22	-0.1706(5)	0.2789(1)	-0.3196(6)	11.4(1)
Cl6	0.2552(1)	0.04433(3)	0.3941(1)	3.98(2)	H21	0.162(4)	0.197(1)	0.115(6)	3(1)*
Cl11	0.4453(4)	-0.0505(1)	0.2485(6)	4.08(9)	H22	0.028(4)	0.298(1)	0.253(5)	2.1(9)*
Cl12	0.3257(4)	-0.0603(1)	0.1708(6)	4.10(8)	H23	-0.087(4)	0.303(1)	-0.025(5)	2.1(9)*
Cl13	0.2832(3)	-0.0981(1)	0.1798(6)	4.13(9)	H25	0.063(4)	0.199(1)	-0.156(5)	2.0(9)*
Cl14	0.3605(4)	-0.1276(1)	0.2692(6)	3.83(8)	H26	0.220(6)	0.217(2)	0.391(8)	8(2)*
Cl15	0.4760(4)	-0.1182(1)	0.3439(6)	4.36(9)	H27	0.161(4)	0.262(1)	0.451(6)	2(1)*
N11	0.5157(3)	-0.0801(1)	0.3312(5)	4.42(8)	C31	0.0599(4)	0.9464(1)	0.4065(5)	3.89(8)
N12	0.4927(4)	-0.0141(1)	0.2444(8)	7.3(1)	C32	0.1672(4)	0.9454(1)	0.5354(6)	4.27(9)
N13	0.3157(4)	-0.1680(1)	0.2871(6)	6.1(1)	C33	0.1965(3)	0.9120(2)	0.6337(6)	4.20(8)
O11	0.3875(5)	-0.1931(1)	0.3670(7)	8.6(1)	C34	0.1183(4)	0.8785(1)	0.6104(6)	3.91(8)
O12	0.2100(4)	-0.1755(1)	0.2248(8)	10.5(1)	C35	0.0128(4)	0.8800(1)	0.4921(6)	4.50(9)
H11	0.573(4)	-0.075(1)	0.390(5)	2.1(9)*	N31	-0.0124(3)	0.9128(1)	0.3922(4)	4.53(7)
H12	0.279(4)	-0.043(1)	0.108(6)	3(1)*	N32	0.0291(3)	0.9775(1)	0.3030(5)	5.13(9)
H13	0.203(4)	-0.107(1)	0.128(6)	2(1)*	N33	0.1452(4)	0.8426(1)	0.7214(6)	5.4(1)
H15	0.519(5)	-0.135(1)	0.404(6)	4(1)*	O31	0.0666(4)	0.8171(1)	0.7224(6)	7.1(1)
H16	0.545(7)	-0.005(2)	0.294(9)	10(2)*	O32	0.2462(4)	0.8408(1)	0.8118(7)	9.3(1)
H17	0.450(5)	0.003(2)	0.209(7)	4(1)*	H31	-0.068(4)	0.911(1)	0.305(5)	2.3(9)*

C21	0.1087(4)	0.2479(1)	0.2175(6)	4.23(9)	H32	0.205(4)	0.967(1)	0.545(5)	1.5(8)*
C22	0.0269(4)	0.2806(1)	0.1706(6)	4.7(1)	H33	0.266(4)	0.911(1)	0.710(6)	3(1)*
C23	-0.0360(4)	0.2831(1)	0.0056(7)	4.6(1)	H35	-0.039(3)	0.860(1)	0.480(5)	1.4(8)*
C24	-0.0202(4)	0.2523(1)	-0.1168(6)	4.34(9)	H36	0.067(3)	0.996(1)	0.309(5)	1.0(8)*
					H37	-0.034(5)	0.973(2)	0.228(7)	5(1)*

L'affinement nous amène à un facteur de confiance de 0,025 ($R_w = 0,027$) pour un total de 3941 intensités indépendantes.

II. 2 - Le ter hexachloroindiate de nona (2-amino-5-nitropyridinium).

Difficultés expérimentales :

Cette phase d'hexachloroindiate nous a posé de nombreux problèmes de résolution de structure. L'affinement nécessaire à la résolution de la structure met en jeu 1216 paramètres, chiffre supérieur à la capacité de la plupart des programmes d'affinement existants. D'autre part, la recherche de la structure nous a fait apparaître un arrangement pseudo-centrosymétrique introduisant de telles corrélations entre les paramètres que l'affinement doit être fait par blocs de paramètres.

Paramètres de collecte :

Un monocristal de dimensions 0,48 x 0,32 x 0,24 mm³ est orienté sur un diffractomètre 4 cercles CAD4 Nonius. Les principales données de la collecte d'intensités sont :

Longueur d'onde utilisée	AgK α (0,5608 Å)
Absorption (AgK α)	7,918 cm ⁻¹
Monochromateur	graphite
Angle de balayage	2—30°
Mode de balayage	ω scan
Largeur de balayage	1,2°
Vitesse de balayage	$\geq 0,02^\circ \text{ s}^{-1}$
Nombre de réflexions collectées	21355
Temps de mesure du fond continu	$\leq 32,5 \text{ s}$
Réflexions de référence	2 standards d'intensité (vérifiés toutes les 7200s).
	2 standards d'orientation (vérifiés toutes les 400 réflexions).
Masse molaire	2243,7
Z, densité calculée	1, 1,864 g/cm ³

L'affinement de la structure nous conduit à un facteur de confiance de 4,3% ($R_w = 4,5\%$) pour 6553 intensités indépendantes. Les coordonnées des atomes de la maille et les facteurs d'agitation thermique sont décrits dans le tableau ci-dessous. Les positions

des atomes d'hydrogène, peu précises, ne sont pas données dans ce tableau. D'autre part, les écarts types des coordonnées ne sont pas tous cités puisque la structure est affinée par blocs.

Atome	x	y	z	Beq, Biso*	Atome	x	y	z	Beq, Biso*
In2	0.000	0.500	0.000	2.6	N41	0.4674(8)	0.1749(4)	0.590(1)	2.8(2)*
Cl21	-0.061	0.401	-0.111	3.4	N42	0.5790(9)	0.0684(5)	0.588(1)	4.0(2)*
Cl22	1.052	0.600	1.103	3.7	N43	0.547(1)	0.3234(6)	0.661(1)	4.7(2)*
Cl23	0.862	0.562	-0.269	3.3	O41	0.6441(9)	0.3418(5)	0.676(1)	5.0(2)*
Cl24	0.815	0.523	0.099	3.0	O42	0.460(1)	0.3535(5)	0.693(1)	5.9(2)*
Cl25	0.135	0.440	1.273	3.7	C52	0.542	0.760	0.399	3.2*
Cl26	0.174	0.476	0.882	4.5	C53	0.309	0.846	0.344	2.5*
In1	0.128	0.120	0.408	2.8	C54	0.416	0.870	0.388	2.5*
Cl11	0.962	0.144	0.535	3.2	C55	0.320	0.784	0.336	3.1*
Cl12	0.146	0.234	0.429	3.1	C56	0.431	0.744	0.351	2.6*
Cl13	0.970	0.149	1.129	3.9	N51	0.526	0.832	0.383	3.0*
Cl14	0.303	1.098	1.290	4.9	N52	0.415	0.931	0.392	4.3*
Cl15	0.121	1.005	1.376	4.3	N53	0.448	0.675	0.340	4.1*
Cl16	0.296	1.086	0.672	4.9	O51	0.366	0.655	0.356	5.1*
In3	0.872	0.876	0.601	2.5	O52	0.559	0.641	0.356	4.6*
Cl31	0.037	0.855	0.473	4.8	C61	0.794	0.002	0.107	2.4*
Cl32	0.854	0.764	0.579	3.7	C62	0.593	0.065	0.001	4.1*
Cl33	0.029	0.849	-0.122	4.6	C63	0.669	0.013	0.003	3.2*
Cl34	0.701	-0.100	-0.276	3.4	C64	0.727	0.090	0.248	2.3*
Cl35	0.879	-0.007	-0.375	3.5	C65	0.612	0.099	0.140	3.9*
Cl36	0.704	-0.093	0.328	4.6	N61	0.818	0.045	0.221	3.0*
Cl2	0.1457(8)	0.2488(4)	0.937(1)	2.2(2)*	N62	0.516	0.150	0.160	2.5*
Cl3	0.199(1)	0.2769(7)	0.839(2)	4.5(3)*	N63	0.890	-0.039	0.079	5.3*
Cl4	0.267(1)	0.2926(5)	1.173(1)	3.3(2)*	O61	0.410	0.165	0.055	5.0*
Cl5	0.314(1)	0.3157(5)	1.079(1)	3.2(2)*	O62	0.526	0.175	0.291	3.7*
Cl6	0.296(1)	0.3161(5)	0.924(1)	3.2(2)*	C72	0.071	0.620	0.560	2.8*
N11	0.1918(9)	0.2628(5)	1.104(1)	4.1(2)*	C73	0.211	0.688	0.611	3.6*
N12	0.068(1)	0.2149(6)	0.874(1)	5.0(2)*	C74	0.212	0.687	0.773	2.7*
N13	0.416(1)	0.3486(5)	1.152(1)	4.6(2)*	C75	0.156	0.658	0.829	3.6*
O11	0.4694(8)	0.3727(4)	1.092(1)	4.7(2)*	C76	0.137	0.652	0.495	3.4*
O12	0.443(1)	0.3575(5)	1.291(1)	5.9(2)*	N71	0.073	0.624	0.711	3.7*
C22	0.916(1)	0.3802(6)	0.441(1)	3.9(2)*	N72	0.284	0.726	0.881	3.2*
C23	0.782(1)	0.3146(6)	0.397(1)	3.6(2)*	N73	0.008	0.588	0.453	4.3*
C24	0.784(1)	0.3092(5)	0.247(1)	3.1(2)*	O71	0.284	0.720	1.022	5.5*
C25	0.8576(9)	0.3449(5)	0.193(1)	2.6(2)*	O72	0.330	0.760	0.833	5.9*
C26	0.843(1)	0.3489(6)	0.488(1)	3.5(2)*	C82	0.837	0.746	0.076	4.2*
N21	0.9109(8)	0.3793(4)	0.286(1)	2.8(2)*	C83	0.794	0.717	0.166	3.6*
N22	0.707(1)	0.2736(6)	0.124(2)	5.5(3)*	C84	0.729	0.705	-0.148	3.6*
N23	0.9952(9)	0.4183(5)	0.524(1)	3.9(2)*	C85	0.673	0.678	-0.066	3.0*
O21	0.706(1)	0.2748(5)	-0.007(1)	6.2(2)*	C86	0.721	0.690	0.111	3.3*
O22	0.6566(9)	0.2438(5)	0.185(1)	5.2(2)*	N81	0.820	0.741	-0.077	2.2*
C31	0.191(1)	0.9919(6)	0.906(2)	3.9(2)*	N82	0.924	0.784	0.126	5.0*
C32	0.4244(9)	0.9362(5)	0.983(1)	2.9(2)*	N83	0.572	0.648	-0.156	4.5*
C33	0.311(1)	0.9795(6)	1.021(2)	4.1(2)*	O81	0.532	0.632	-0.048	6.2*
C34	0.273(1)	0.9142(6)	0.745(1)	3.8(2)*	O82	0.551	0.654	-0.303	6.5*
C35	0.3910(8)	0.8996(4)	0.856(1)	2.1(1)*	C91	0.509(1)	0.4973(6)	0.478(1)	2.6(2)*
N31	0.1805(8)	0.9628(4)	0.767(1)	2.9(2)*	C92	0.616(1)	0.4957(6)	0.606(1)	3.6(2)*
N32	0.494(1)	0.8452(5)	0.833(1)	4.6(2)*	C93	0.606(1)	0.4935(6)	0.755(1)	4.0(2)*
N33	0.095(1)	1.0390(6)	0.906(1)	5.1(3)*	C94	0.399(1)	0.4993(6)	0.501(1)	3.5(2)*
O31	0.5772(8)	0.8258(5)	0.968(1)	4.8(2)*	C95	0.510(1)	0.4933(6)	0.787(2)	4.5(3)
O32	0.4723(9)	0.8238(5)	0.711(1)	5.3(2)*	N91	0.388(1)	0.4990(6)	0.654(2)	5.8(3)
C42	0.4605(9)	0.2300(5)	0.630(1)	2.8(2)*	N92	0.517(1)	0.4984(5)	0.315(1)	4.1(2)
C43	0.694(1)	0.1449(7)	0.671(2)	4.4(3)*	N93	0.503(1)	0.4917(7)	0.936(1)	6.9(4)
C44	0.579(1)	0.1266(6)	0.628(1)	3.9(2)*	O91	0.615(1)	0.4876(6)	0.297(1)	7.0(3)
C45	0.685(1)	0.2093(6)	0.687(1)	3.7(2)*	O92	0.416(1)	0.5089(5)	0.209(1)	6.0(3)
C46	0.558(1)	0.2539(6)	0.649(1)	3.7(2)*					

II. 3 - Le tétrafluoroborate de 2-amino-5-nitropyridinium.

Un monocristal choisi pour sa qualité et ses dimensions (0,72 x 0,32 x 0,24 mm³) a été placé sur un diffractomètre automatique 4 cercles CAD4 Nonius. La collecte d'intensités s'est effectuée dans les conditions suivantes :

Longueur d'onde utilisée	AgK α (0,5608 Å)
Absorption (AgK α)	1,110 cm ⁻¹
Monochromateur	graphite
Angle de balayage	3—25°
Mode de balayage	ω scan
Largeur de balayage	1,2°
Vitesse de balayage	$\geq 0,03^\circ \text{ s}^{-1}$
Nombre de réflexions collectées	3646
Temps de mesure du fond continu	$\leq 32,5 \text{ s}$
Réflexions de référence	2 standards d'intensité (vérifiés toutes les 7200s). 2 standards d'orientation (vérifiés toutes les 400 réflexions).
Masse molaire	226,93
Z, densité calculée	4, 1,672 g/cm ³

Atome	x	y	z	Beq, Biso*	Atome	x	y	z	Beq, Biso*
B	0.7153(4)	0.0626(1)	0.4057(5)	3.21(5)	N1	0.6787(3)	-0.09374(8)	0.1645(4)	3.51(4)
F1	0.6693(3)	0.11210(7)	0.3116(3)	5.94(4)	N2	0.8164(3)	-0.04629(8)	-0.1254(4)	4.07(4)
F2	0.6173(2)	0.02637(6)	0.2189(3)	4.91(4)	N3	0.7875(4)	-0.2187(1)	0.5186(5)	6.07(7)
F3	0.9098(2)	0.05375(8)	0.4503(3)	5.72(4)	O1	0.6645(4)	-0.21771(9)	0.6475(5)	7.61(6)
F4	0.6591(2)	0.05607(6)	0.6474(3)	4.76(3)	O2	0.9003(5)	-0.2538(1)	0.5306(6)	11.77(9)
C1	0.6678(4)	-0.1357(1)	0.3216(5)	3.77(5)	HN	0.593(3)	-0.0704(9)	0.149(5)	1.7(5)*
C2	0.8005(4)	-0.1736(1)	0.3458(5)	3.92(5)	H1	0.561(3)	-0.1350(9)	0.396(4)	1.6(5)*
C3	0.9494(4)	-0.1707(1)	0.2088(5)	4.41(6)	H5	0.727(4)	-0.020(1)	-0.152(5)	2.4(6)*
C4	0.9562(3)	-0.1287(1)	0.0510(5)	3.67(5)	H3	1.044(4)	-0.199(1)	0.231(5)	3.2(7)*
C5	0.8183(3)	-0.08841(9)	0.0245(4)	3.10(4)	H6	0.904(4)	-0.043(1)	-0.206(5)	2.5(6)*
H4	1.054(3)	-0.125(1)	-0.029(5)	2.3(6)*					

L'affinement de structure conduit à un facteur de confiance R de 0,038 ($R_w = 0,038$) pour 1177 réflexions indépendantes.

II. 4 - L'iodure de 2-amino-5-nitropyridinium.

Un monocristal de dimensions 0,32 x 0,48 x 0,24mm³ est orienté sur un diffractomètre 4 cercles CAD4 Nonius. Les paramètres de collecte des intensités sont les suivants :

Longueur d'onde utilisée	AgK α (0,5608 Å)
Absorption (AgK α)	20,1 cm ⁻¹
Monochromateur	graphite
Angle de balayage	2—25°
Mode de balayage	ω scan
Largeur de balayage	1,2°
Vitesse de balayage	$\geq 0,02^\circ \text{ s}^{-1}$
Nombre de réflexions collectées	3302
Temps de mesure du fond continu	$\leq 32,5 \text{ s}$
Réflexions de référence	2 standards d'intensité (vérifiés toutes les 7200s). 2 standards d'orientation (vérifiés toutes les 400 réflexions).
Masse molaire	267,03
Z, densité calculée	4, 2,148 g/cm ³

Le facteur de confiance de la structure est : $R = 0,027$ ($R_w = 0,030$) pour 1797 réflexions.

Coordonnées atomiques :

Atome	x	y	z	Beq, Biso*	Atome	x	y	z	Beq, Biso*
I	0.05869(4)	0.05838(3)	0.67026(2)	3.421(4)	C6	0.2624(6)	0.5843(5)	0.4375(3)	3.11(7)
N1	0.2303(4)	0.4285(4)	0.5882(2)	2.88(6)	O1	0.5286(5)	0.9176(5)	0.6139(3)	5.47(8)
N2	0.1283(5)	0.3166(5)	0.4373(3)	3.76(7)	O2	0.4733(5)	0.7803(5)	0.7503(3)	5.12(8)
N3	0.4630(5)	0.8023(5)	0.6579(3)	3.50(7)	H1	0.211(6)	0.351(6)	0.610(3)	2(1)*
C1	0.2058(5)	0.4402(5)	0.4859(3)	2.67(6)	H2	0.331(7)	0.517(7)	0.716(4)	3(1)*
C3	0.3085(5)	0.5458(5)	0.6444(3)	2.79(6)	H3	0.373(7)	0.801(6)	0.465(4)	2(1)*
C4	0.3679(5)	0.6812(5)	0.5976(3)	2.67(6)	H4	0.236(6)	0.597(6)	0.368(3)	1.2(9)*
C5	0.3421(6)	0.7036(5)	0.4920(3)	3.16(7)	H5	0.103(7)	0.231(7)	0.468(4)	3(1)*
					H6	0.120(6)	0.323(6)	0.381(4)	2(1)*

III - Paramètres de collecte et coordonnées atomiques des composés d'addition de la 4-nitropyridine-N-oxyde

III. 1 - Le nitrate d'argent de la bis(4-nitropyridine-N-oxyde).

Un monocristal de dimensions 0,24 x 0,16 x 0,13 mm³ est orienté sur un diffractomètre 4 cercles CAD4 Nonius. La collecte d'intensités s'est effectuée dans les conditions suivantes :

Longueur d'onde utilisée	AgK α (0,5608 Å)
Absorption (AgK α)	7,26 cm ⁻¹
Monochromateur	graphite
Angle de balayage	2—30°
Mode de balayage	ω scan
Largeur de balayage	1,2°
Vitesse de balayage	≥ 0,03° s ⁻¹
Nombre de réflexions collectées	1660
Temps de mesure du fond continu	≤ 32,5 s
Réflexions de référence	2 standards d'intensité (vérifiés toutes les 7200s). 2 standards d'orientation (vérifiés toutes les 400 réflexions).
Masse molaire	450,07
Z, densité calculée	8, 2,027 g/cm ³

Le facteur de confiance de la structure affinée est de 0,032 ($R_w = 0,033$) pour 1610 intensités indépendantes. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermiques sont :

atome	x	y	z	B _{eq} , B _{iso} *	atome	x	y	z	B _{eq} , B _{iso} *
Ag	0,49954(2)	0,9378(1)	0,41445(2)	4,77(1)	C(2)	0,1232(2)	0,481(1)	0,2689(2)	3,9(1)
O(1)	0,0977(2)	0,445(1)	0,4147(2)	4,65(9)	C(3)	0,1612(2)	0,285(1)	0,2696(2)	3,0(1)
O(2)	0,1821(2)	0,3920(9)	0,1796(2)	4,9(1)	C(4)	0,1754(2)	0,138(1)	0,3177(2)	3,6(1)
O(3)	0,2150(2)	0,041(1)	0,2179(2)	5,5(1)	C(5)	0,1525(2)	0,194(1)	0,3660(2)	3,8(1)
O(4)	0,0359(1)	-0,2986(8)	0,0206(2)	4,15(9)	C(6)	0,0904(2)	0,035(1)	0,0004(2)	3,3(1)
O(5)	0,2715(2)	0,1448(9)	0,1001(2)	4,9(1)	C(7)	0,1395(2)	0,173(1)	0,0110(2)	3,1(1)
O(6)	0,2353(2)	0,4427(8)	0,0435(2)	4,44(9)	C(8)	0,1803(2)	0,094(1)	0,0550(2)	2,8(1)
O(7)	0,4370(2)	0,664(1)	0,3483(3)	8,3(2)	C(9)	0,1730(2)	-0,115(1)	0,0875(2)	3,1(1)
O(8)	0,5159(2)	0,507(1)	0,3688(3)	9,1(2)	C(10)	0,1234(2)	-0,244(1)	0,0761(2)	3,2(1)
O(9)	0,4561(3)	0,285(1)	0,3216(3)	12,6(2)	H(C1)	0,078(2)	0,65(1)	0,319(2)	5(1)*
N(1)	0,1163(2)	0,389(1)	0,3665(2)	3,5(1)	H(C2)	0,111(2)	0,57(1)	0,230(2)	5(1)*
N(2)	0,1878(2)	0,236(1)	0,2186(2)	3,8(1)	H(C4)	0,202(2)	0,01(1)	0,317(2)	5(1)*
N(3)	0,0830(2)	-0,1705(9)	0,0326(2)	2,84(9)	H(C5)	0,161(2)	0,113(9)	0,402(2)	3(1)*
N(4)	0,2331(2)	0,2367(9)	0,0671(2)	3,4(1)	H(C6)	0,063(2)	0,08(1)	-0,030(2)	3(1)*
N(5)	0,4696(2)	0,484(1)	0,3441(2)	5,2(1)	H(C7)	0,144(2)	0,311(9)	-0,009(2)	3(1)*
C(1)	0,1006(2)	0,525(1)	0,3184(3)	3,9(1)	H(C9)	0,202(2)	-0,162(9)	0,119(2)	3(1)*
C(2)	0,1232(2)	0,481(1)	0,2689(2)	3,9(1)	H(C10)	0,115(2)	-0,38(1)	0,095(2)	4(1)*

III. 2 - Le nitrate de cobalt de la bis(4-nitropyridine-N-oxyde) tétrahydrate.

Un monocristal de dimensions 0,25 x 0,23 x 0,23mm³ est orienté sur un diffractomètre 4 cercles CAD4 Nonius. La collecte d'intensités s'est effectuée dans les conditions suivantes :

Longueur d'onde utilisée	AgK α (0,5608 Å)
Absorption (AgK α)	5,06 cm ⁻¹
Monochromateur	graphite
Angle de balayage	2—30°
Mode de balayage	ω scan
Largeur de balayage	1,2°
Vitesse de balayage	≥0,03° s ⁻¹
Nombre de réflexions collectées	1545
Temps de mesure du fond continu	≤ 32,5 s
Réflexions de référence	2 standards d'intensité (vérifiés toutes les 7200s). 2 standards d'orientation (vérifiés toutes les 400 réflexions).
Masse molaire	535,20
Z, densité calculée	2, 1,717 g/cm ³

Le facteur de confiance de la structure affinée est de 0,024 ($R_w = 0,027$) pour 1440 intensités indépendantes. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermiques sont :

atome	x	y	z	B _{eq} , B _{iso} *	atome	x	y	z	B _{eq} , B _{iso} *
Co	0.000	0.000	0.000	2.524(7)	HC4	0.198(3)	0.802(3)	0.532(3)	2.5(7)*
C1	-0.0089(2)	0.6896(2)	0.7756(3)	3.27(5)	HC5	0.084(3)	0.933(3)	0.661(3)	2.6(7)*
C2	0.0595(3)	0.6117(2)	0.7088(3)	3.46(6)	N3	0.3609(2)	0.1241(2)	0.8543(3)	3.53(5)
C3	0.1405(2)	0.6555(2)	0.6209(3)	3.23(5)	O4	0.2876(2)	0.1962(2)	0.8941(3)	4.83(5)
C4	0.1519(3)	0.7747(3)	0.5990(3)	3.74(6)	O5	0.4496(2)	0.1580(2)	0.7992(3)	4.93(5)
C5	0.0812(3)	0.8495(2)	0.6682(3)	3.61(6)	O6	0.3436(2)	0.0179(2)	0.8709(3)	4.90(5)
N1	0.0031(2)	0.8063(2)	0.7563(3)	2.91(4)	OW1	0.0448(2)	0.1153(2)	0.8269(2)	3.59(4)
N2	0.2151(2)	0.5732(2)	0.5475(3)	4.79(6)	OW2	0.1799(2)	-0.0657(2)	1.0474(2)	3.90(4)
O1	-0.0670(2)	0.8774(2)	0.8216(2)	3.86(4)	H1W1	0.116(3)	0.134(3)	0.853(3)	2.7(7)*
O2	0.1931(2)	0.4682(2)	0.5584(3)	7.00(7)	H2W1	0.005(3)	0.166(3)	0.805(4)	4.1(9)*
O3	0.2924(2)	0.6147(2)	0.4796(3)	6.01(6)	H1W2	0.200(3)	-0.127(3)	1.080(4)	3.2(7)*
HC1	-0.063(3)	0.672(3)	0.851(3)	2.6(7)*	H2W2	0.230(3)	-0.044(3)	1.009(4)	3.3(8)*
HC2	0.051(3)	0.532(3)	0.724(3)	2.9(7)*					

III. 3 - Le chlorure de cuivre de la bis (4-nitropyridine-N-oxyde) dihydrate.

Un monocristal de dimension 0,32 x 0,32 x 48 est orienté sur un diffractomètre 4 cercles Phillips PW1100. La collecte d'intensités s'est effectuée dans les conditions suivantes :

Longueur d'onde utilisée	AgK α (0,5608 Å)
Absorption (AgK α)	8,728 cm ⁻¹
Monochromateur	graphite
Angle de balayage	3—30°
Mode de balayage	ω scan
Largeur de balayage	1,2°
Vitesse de balayage	0,02° s ⁻¹
Nombre de réflexions collectées	5443
Temps de mesure du fond continu	4 s
Réflexions de référence	2 standards d'intensité (vérifiés toutes les 7200s). 2 standards d'orientation (vérifiés toutes les 400 réflexions).
Masse molaire	414,64
Z, densité calculée	2, 1,670 g/cm ³

Les positions atomiques et les facteurs thermiques ont été affinés avec un facteur de confiance de 4,5% ($R_w = 5,0\%$) pour 1635 intensités indépendantes.

atome	x	y	z	B _{eq} B _{iso} *	atome	x	y	z	B _{eq} B _{iso} *
Cu	0.500	0.500	0.000	2.11(1)	O2	0.0788(4)	0.7766(9)	0.4613(3)	4.9(1)
Cl	0.4140(1)	0.3901(2)	0.85040(8)	2.67(2)	O3	0.1772(4)	1.105(1)	0.4942(3)	5.9(1)
C1	0.2123(4)	0.9325(9)	0.7884(3)	2.77(8)	OW	0.3733(3)	0.7411(6)	1.0116(3)	3.55(6)
C2	0.2094(4)	0.990(1)	0.6901(3)	3.05(8)	H1	0.254(4)	1.01(1)	0.836(4)	2(1)*
C3	0.1378(4)	0.8546(9)	0.6253(3)	2.73(8)	H2	0.246(4)	1.125(9)	0.671(3)	1(1)*
C4	0.0714(5)	0.665(1)	0.6562(3)	3.29(9)	H4	0.028(5)	0.57(1)	0.614(4)	3(1)*
C5	0.0762(4)	0.6128(9)	0.7554(4)	3.15(9)	H5	0.034(4)	0.49(1)	0.784(3)	1(1)*
N1	0.1464(3)	0.7466(7)	0.8198(2)	2.13(6)	HW1	0.323(4)	0.726(8)	0.986(3)	-0.4(8)*
N2	0.1312(4)	0.9165(9)	0.5190(3)	3.69(9)	HW2	0.381(4)	0.87(1)	1.038(4)	1(1)*
O1	0.1474(3)	0.6995(6)	0.9155(2)	2.53(6)					

IV - Paramètres de collecte et coordonnées atomiques des composés d'addition de la 4-méthoxypyridine-N-oxyde

IV. 1 - La 4-méthoxypyridine-N-oxyde monohydrate.

Un monocristal de dimensions 0,64 x 0,32 x 0,24mm³ est orienté sur un diffractomètre 4 cercles Nicolet XRD. La collecte d'intensités s'est effectuée dans les conditions suivantes :

Longueur d'onde utilisée	MoK α (0,7107 Å)
Absorption (MoK α)	1,020 cm ⁻¹
Monochromateur	graphite
Angle de balayage	1,5—25°
Mode de balayage	ω scan
Largeur de balayage	1,2°
Vitesse de balayage	0,25°/s maximum, 0,025°/s minimum
Nombre de réflexions collectées	3016
Temps de mesure du fond continu	≤ 10 s
Réflexions de référence	3 standards d'intensité (vérifiés toutes les 200s).
Masse molaire	143,14
Z, densité calculée	8, 1,351 g/cm ³

Le facteur de confiance de la structure affinée est de 0,042 ($R_w = 0,042$) pour 531 intensités indépendantes. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermiques sont :

atome	x	y	z	B_{eq}, B_{iso}^*	atome	x	y	z	B_{eq}, B_{iso}^*
O1	0.4286(4)	0.1021(2)	0.2978(2)	6.47(8)	H2	0.357(4)	0.176(2)	0.552(2)	0.7(7)*
N	0.4075(5)	0.1725(3)	0.3603(2)	4.71(8)	H4	0.383(5)	0.432(3)	0.398(2)	4(1)*
C1	0.3882(6)	0.1352(3)	0.4369(2)	4.5(1)	H5	0.424(5)	0.305(3)	0.291(2)	3(1)*
C2	0.3673(6)	0.2053(3)	0.5013(2)	4.20(9)	H6	0.322(6)	0.433(4)	0.667(3)	6(1)*
C3	0.3652(6)	0.3179(3)	0.4871(2)	4.20(9)	H7	0.250(6)	0.311(3)	0.635(3)	4(1)*
C4	0.3835(7)	0.3551(3)	0.4076(3)	5.0(1)	H8	0.459(6)	0.328(3)	0.644(3)	4(1)*
C5	0.4054(6)	0.2822(3)	0.3449(2)	4.8(1)	Ow	0.1427(5)	0.0871(2)	0.1832(2)	6.96(8)
O2	0.3427(5)	0.3963(2)	0.5457(2)	6.33(8)	Hw1	0.236(5)	0.093(3)	0.219(3)	4(1)*
C6	0.3368(8)	0.3622(4)	0.6290(3)	6.3(1)	Hw2	0.069(5)	0.028(3)	0.190(3)	5(1)*
H1	0.392(5)	0.057(3)	0.445(2)	3.3(9)*					

IV. 2 - Le chlorure de cuivre de la bis(4-méthoxypyridine-N-oxyde).

Un monocristal de dimensions 0,39 x 0,44 x 0,48mm³ est orienté sur un diffractomètre 4 cercles CAD Nonius. La collecte d'intensités s'est effectuée dans les conditions suivantes :

Longueur d'onde utilisée	AgK α (0,5608 Å)
Absorption (AgK α)	9,92 cm ⁻¹
Monochromateur	graphite
Angle de balayage	3—30°
Mode de balayage	ω scan
Largeur de balayage	1,2°
Vitesse de balayage	≥0,03° s ⁻¹
Nombre de réflexions collectées	9158
Temps de mesure du fond continu	≤ 32,5 s
Réflexions de référence	2 standards d'intensité (vérifiés toutes les 7200s). 2 standards d'orientation (vérifiés toutes les 400 réflexions).
Masse molaire	384,70
Z, densité calculée	1, 1,726 g/cm ³

Le facteur de confiance de la structure affinée est de 0,055 ($R_w = 0,069$) pour 1320 intensités indépendantes. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermiques sont :

atome	x	y	z	B _{eq} , B _{iso} *	atome	x	y	z	B _{eq} , B _{iso} *
Cu	0.000	0.000	0.000	2.30(2)	O1	-0.0349(6)	0.7509(8)	0.8236(5)	3.55(9)
Cl	0.7884(2)	0.7909(3)	0.0787(2)	3.06(3)	O2	0.4504(6)	0.7277(8)	0.4334(5)	3.35(9)
C1	0.283(1)	0.726(1)	0.7767(7)	3.1(1)	H1	0.34(1)	0.74(1)	0.888(8)	3(2)*
C2	0.4067(9)	0.721(1)	0.6806(7)	2.8(1)	H2	0.55(1)	0.70(1)	0.746(8)	3(2)*
C3	0.3191(8)	0.7340(9)	0.5203(6)	2.5(1)	H4	0.047(7)	0.762(8)	0.365(6)	0.7(9)*
C4	0.1130(8)	0.756(1)	0.4690(7)	2.6(1)	H5	-0.14(1)	0.79(1)	0.524(8)	3(2)*
C5	-0.0014(8)	0.764(1)	0.5729(7)	2.7(1)	H6	0.48(1)	0.74(1)	0.22(1)	7(2)*
C6	0.359(1)	0.731(1)	0.2648(8)	4.0(1)	H7	0.24(1)	0.61(1)	0.207(9)	4(2)*
N	0.0842(7)	0.7497(8)	0.7251(5)	2.68(9)	H8	0.32(1)	0.88(1)	0.272(9)	5(2)*

IV. 3 - Le bromure de zinc de la bis(4-méthoxypyridine-N-oxyde).

Un monocristal de dimensions 0,24 x 0,24 x 0,24mm³ est orienté sur un diffractomètre 4 cercles CAD Nonius. La collecte d'intensités s'est effectuée dans les conditions suivantes :

Longueur d'onde utilisée	AgK α (0,5608 Å)
--------------------------	-------------------------

Absorption ($\text{AgK}\alpha$)	33,965 cm^{-1}
Monochromateur	graphite
Angle de balayage	3—22°
Mode de balayage	ω scan
Largeur de balayage	1,2°
Vitesse de balayage	$\geq 0,03^\circ \text{ s}^{-1}$
Nombre de réflexions collectées	4481
Temps de mesure du fond continu	$\leq 32,5 \text{ s}$
Réflexions de référence	2 standards d'intensité (vérifiés toutes les 7200s). 2 standards d'orientation (vérifiés toutes les 400 réflexions).
Masse molaire	475,44
Z, densité calculée	2, 1,912 g/cm^3

Le facteur de confiance de la structure affinée est de 0,035 ($R_w = 0,043$) pour 2044 intensités indépendantes. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont :

atome	x	y	z	$B_{\text{eq}}, B_{\text{iso}}^*$	atome	x	y	z	$B_{\text{eq}}, B_{\text{iso}}^*$
Zn	0.0968(1)	-0.0552(1)	-0.24566(6)	3.48(2)	H163	0.18(2)	0.68(2)	0.53(1)	15(5)*
Br1	0.3589(1)	0.1020(1)	-0.20324(6)	4.69(2)	C21	0.836(1)	0.2724(9)	-0.1890(5)	4.0(2)
Br2	0.1351(1)	-0.3378(1)	-0.26406(6)	4.83(2)	C22	0.774(1)	0.4292(9)	-0.1611(5)	4.2(2)
C11	0.757(1)	0.8613(9)	0.4797(5)	3.4(2)	C23	0.746(1)	0.4845(9)	-0.0670(5)	3.6(2)
C12	0.604(1)	0.771(1)	0.4284(5)	4.0(2)	C24	0.781(1)	0.376(1)	-0.0017(5)	4.2(2)
C13	0.480(1)	0.7282(8)	0.4805(5)	3.3(2)	C25	0.841(1)	0.2207(9)	-0.0324(5)	3.7(2)
C14	0.510(1)	0.7772(9)	0.5812(5)	3.3(1)	C26	0.655(2)	0.752(1)	-0.0940(7)	6.2(3)
C15	0.668(1)	0.8659(9)	0.6295(5)	3.5(2)	N21	0.8694(8)	0.1703(7)	-0.1240(4)	3.3(1)
C16	0.190(1)	0.614(1)	0.4721(7)	5.3(2)	O21	0.9263(7)	0.0137(6)	-0.1510(3)	3.9(1)
N11	0.7842(8)	0.9043(7)	0.5783(4)	3.1(1)	O22	0.6899(9)	0.6342(7)	-0.0303(4)	5.5(2)
O11	0.9355(7)	-0.0052(6)	0.6252(3)	4.0(1)	H21	0.135(8)	0.775(6)	0.251(4)	-0(1)*
O12	0.3349(8)	0.6412(7)	0.4238(4)	4.8(1)	H22	0.763(9)	0.488(8)	0.804(5)	1(1)*
H11	0.154(9)	0.119(8)	0.560(5)	1(1)*	H24	0.25(1)	0.60(1)	0.921(6)	4(2)*
H12	0.420(9)	0.246(7)	0.641(4)	0(1)*	H25	0.13(1)	0.854(9)	-0.002(5)	2(2)*
H14	0.418(9)	0.767(8)	0.617(5)	1(2)*	H261	0.38(1)	0.19(1)	0.052(7)	6(3)*
H15	0.31(1)	0.085(8)	0.303(5)	1(2)*	H262	0.55(1)	0.726(9)	0.846(5)	2(2)*
H161	0.74(1)	0.460(9)	0.476(5)	2(2)*	H263	0.78(1)	0.75(1)	0.880(6)	4(2)*
H162	0.91(2)	0.41(1)	0.579(8)	7(3)*					

IV. 4 - Le chlorure de zinc de la bis(4-méthoxypyridine-N-oxyde).

Un monocristal de dimensions 0,19 x 0,19 x 0,45mm³ est orienté sur un diffractomètre 4 cercles Nonius. La collecte des intensités s'est effectuée dans les conditions suivantes :

Longueur d'onde utilisée	$\text{AgK}\alpha$ (0,5608 Å)
Absorption ($\text{AgK}\alpha$)	10.191 cm^{-1}

Monochromateur	graphite
Angle de balayage	3—25°
Mode de balayage	ω scan
Largeur de balayage	1,2°
Vitesse de balayage	$\geq 0,03^\circ \text{ s}^{-1}$
Nombre de réflexions collectées	6227
Temps de mesure du fond continu	$\leq 32,5 \text{ s}$
Réflexions de référence	2 standards d'intensité (vérifiés toutes les 7200s). 2 standards d'orientation (vérifiés toutes les 400 réflexions).
Masse molaire	386,53
Z, densité calculée	4, 1,641 g/cm ³

Le facteur de confiance de la structure affinée est de 2,7% (facteur de confiance pondéré de 2,7%) pour 1201 intensités indépendantes. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermiques sont décrits dans le tableau suivant :

atome	x	y	z	B_{eq}, B_{iso}^*	atome	x	y	z	B_{eq}, B_{iso}^*
Zn	0.000	0.70877(5)	0.250	3.186(8)	O1	-0.0490(2)	0.6123(2)	0.3443(1)	4.87(5)
Cl	0.2291(1)	0.79676(9)	0.28817(5)	5.22(2)	O2	0.3996(3)	0.3782(2)	0.5453(1)	5.12(5)
C1	0.1311(4)	0.4565(3)	0.3697(2)	4.46(7)	H1	0.086(3)	0.427(3)	0.319(2)	2.2(7)*
C2	0.2414(4)	0.3971(3)	0.4205(2)	4.61(7)	H2	0.275(4)	0.327(3)	0.405(2)	2.4(7)*
C3	0.2915(3)	0.4425(3)	0.4981(2)	3.77(6)	H4	0.259(3)	0.584(3)	0.564(2)	1.3(6)*
C4	0.2281(4)	0.5495(3)	0.5202(2)	3.95(6)	H5	0.068(3)	0.678(3)	0.476(2)	1.7(6)*
C5	0.1179(4)	0.6065(3)	0.4667(2)	3.83(6)	H6	0.515(4)	0.362(4)	0.648(2)	5(1)*
C6	0.4384(4)	0.4147(4)	0.6292(2)	5.89(9)	H7	0.346(4)	0.412(3)	0.657(2)	3.2(8)*
N	0.0693(3)	0.5594(2)	0.3930(1)	3.80(5)	H8	0.486(4)	0.497(3)	0.634(2)	4.4(9)*

V - Les sels du guanidinium, diméthylaminopyridinium et diméthylammoniumstilbazolium-N- hydroxyde

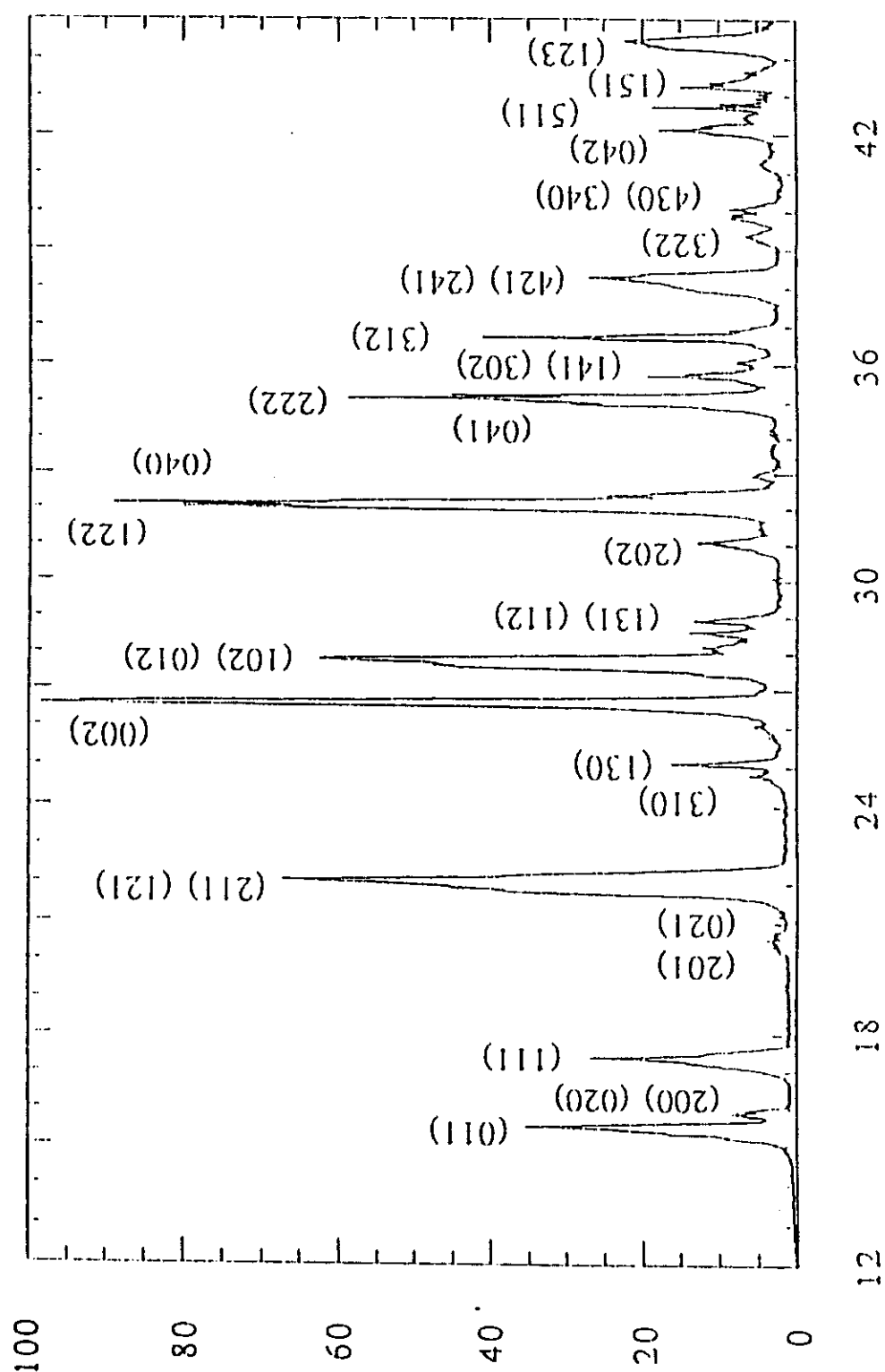
V. 1 - Le monohydrogéno-L-tartrate de guanidinium

Une étude sur poudre est conduite à la longueur d'onde K_{α} du cuivre (1,5418Å).
Nous avons obtenu le diagramme d'intensité que nous avons indexé :

H K L	d _{obs}	d _{calc}	I _{obs}	H K L	d _{obs}	d _{calc}	I _{obs}
0 1 1	5,73	5,74	36	1 2 2	2,784	2,781	90
0 2 0	5,56	5,58	7	4 1 0	2,763	2,758	25
1 1 1	5,10	5,12	27	0 4 1	2,566	2,576	30
2 0 1	4,34	4,33	4	2 2 2	2,555	2,561	30
0 2 1	4,28	4,28	4	4 1 1	2,545	2,549	46
2 1 1	4,07	4,04	40	1 4 1	2,514	2,512	20
1 2 1	4,02	4,01	68	3 0 2	2,508	2,508	20
2 2 0	4,00	3,99	38	0 3 2	2,487	2,487	f
3 1 0	3,59	3,59	4	3 1 2	2,448	2,447	42
1 3 0	3,55	3,54	17	4 2 1		2,371	16
0 0 2	3,35	3,34	100	2 4 1		2,347	28
0 3 1	3,25	3,25	14	3 2 2	2,288	2,288	7
1 0 2	3,20	3,21	64	4 3 0	2,259	2,261	f
0 1 2		3,20	64	3 4 0	2,248	2,248	9
3 1 1	3,16	3,16	f	1 0 3	2,187	2,187	5
1 3 1	3,12	3,13	14	0 4 2	2,143	2,142	18
1 1 2	3,09	3,08	13	5 1 1	2,116	2,116	19
2 0 2	2,881	2,882	13	1 5 1	2,083	2,082	15
0 4 0	2,794	2,791	81	1 2 3	2,037	2,036	23

f : faible .

Diffractogramme de poudre [$I = f(2\theta)$] du monohydrogéo-L-tartrate de guanidinium à la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre ($1,5418\text{\AA}$)



V. 2 - Le monohydrogéo-L-tartrate de 4-diméthylaminopyridinium dihydrate.

Un monocristal de dimensions 0,60 x 0,32 x 0,32mm³ est orienté sur un diffractomètre 4 cercles CAD4 Nonius. La collecte d'intensités s'est effectuée dans les conditions suivantes :

Longueur d'onde utilisée	AgK α (0,5608 Å)
Absorption (AgK α)	0,698 cm ⁻¹
Monochromateur	graphite
Angle de balayage	2—30°
Mode de balayage	ω scan
Largeur de balayage	1,2°
Vitesse de balayage	≥0,02° s ⁻¹
Nombre de réflexions collectées	4855
Temps de mesure du fond continu	≤32,5 s
Réflexions de référence	2 standards d'intensité (vérifiés toutes les 7200s). 2 standards d'orientation (vérifiés toutes les 400 réflexions).
Masse molaire	308,29
Z, densité calculée	4, 1,432 g/cm ³

Les positions atomiques et les facteurs thermiques ont été affinés avec un facteur de confiance de R = 0,037 (R_w = 0,039) pour 2054 intensités indépendantes.

atome	x	y	z	B _{eq} , B _{iso} *	atome	x	y	z	B _{eq} , B _{iso} *
C1	0.2784(2)	0.1139(1)	0.4938(2)	2.23(3)	C11	0.7835(2)	0.1611(2)	0.4362(5)	4.55(6)
C2	0.2774(2)	0.1121(1)	0.2845(2)	2.30(3)	N1	0.6285(3)	-0.1235(1)	0.4511(3)	5.59(6)
C3	0.3938(2)	0.1281(1)	0.2057(2)	2.53(3)	N2	0.8299(2)	0.0787(1)	0.4371(3)	3.57(4)
C4	0.3855(2)	0.1379(1)	-0.0037(2)	2.43(3)	H1	0.586(4)	-0.171(2)	0.438(6)	7(1)*
O1	0.3561(1)	0.07109(9)	0.5707(2)	2.90(3)	H2	0.507(2)	-0.049(2)	0.461(4)	1.9(6)*
O2	0.2069(2)	0.1535(1)	0.5720(2)	3.75(3)	H3	0.608(2)	0.067(2)	0.467(4)	2.0(6)*
O3	0.2000(1)	0.1692(1)	0.2168(2)	3.77(3)	H4	0.883(2)	-0.076(2)	0.425(4)	3.2(7)*
O4	0.4416(2)	0.1973(1)	0.2875(2)	4.34(3)	H5	0.771(3)	-0.178(2)	0.437(5)	4.2(8)*
O5	0.4078(2)	0.2048(1)	-0.0697(2)	3.77(3)	H6	0.978(4)	0.028(2)	0.537(6)	8(1)*
O6	0.3573(2)	0.07460(9)	-0.0886(2)	3.46(3)	H7	0.982(4)	0.125(2)	0.441(6)	8(1)*
HO1	0.856(3)	0.420(2)	0.320(5)	4.3(8)*	H8	0.981(3)	0.038(2)	0.345(7)	7(1)*
HC2	0.258(2)	0.060(1)	0.248(3)	0.4(4)*	H9	0.740(3)	0.171(2)	0.541(5)	5.1(9)*
HO3	0.160(2)	0.188(2)	0.278(4)	3.0(7)*	H10	0.830(3)	0.198(2)	0.340(5)	3.9(8)*
HC3	0.442(2)	0.080(1)	0.225(3)	0.7(4)*	H11	0.721(3)	0.164(2)	0.354(6)	7(1)*
HO4	0.478(2)	0.230(1)	0.231(4)	1.7(6)*	Ow1	0.0955(1)	0.1972(1)	0.8825(2)	3.85(3)
C5	0.7650(2)	0.0131(1)	0.4417(3)	3.06(4)	Hw11	0.128(3)	0.180(2)	0.979(5)	6(1)*
C6	0.8100(3)	-0.0666(2)	0.4339(4)	4.50(6)	Hw12	0.143(2)	0.186(2)	0.802(4)	2.4(6)*
C7	0.7396(4)	-0.1316(2)	0.4381(5)	5.94(8)	Ow2	0.4522(1)	0.7210(1)	0.8657(2)	3.99(4)
C8	0.5823(3)	-0.0494(2)	0.4598(4)	4.75(6)	Hw21	0.488(3)	0.705(2)	0.950(4)	3.4(7)*
C9	0.6451(2)	0.0180(2)	0.4550(4)	3.63(5)	Hw22	0.501(2)	0.713(2)	0.794(4)	1.8(6)*
C10	0.9535(2)	0.0743(2)	0.4423(5)	5.29(7)					

Bibliographie

- (1) S.C. Nyburg and C.H. Faerman
Acta Cryst. B (1985), **41**, 274.
- (2) R.D. Shannon and C.T. Prewitt
Acta Cryst. B (1969), **25**, 925.
- (3) T. Steiner and W. Saenger
J. Am. Chem. Soc. (1993), **115**, 4540.

