

radii. The shortest $N \cdots Cl$ intermolecular contacts are $Cl(2) \cdots N(-x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z)$, 3.80 (2) Å in (I), and $Cl(2) \cdots N(-x, -y, 1 - z)$, 3.57 (1) Å in (II). They can be hardly attributed to weak hydrogen bonds. The packing arrangements for (I) and (II) are shown in Fig. 3.

References

- ADAMS, W. J., GEISE, H. J. & BARTELL, L. S. (1970). *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5013–5019.
 AMBUEHL, J., PREGOSIN, P. S., VENANZI, L. M., CONSIGLIO, G., BACHECHI, F. & ZAMBONELLI, L. (1979). *J. Organomet. Chem.* **181**, 255–269.
 BACHECHI, F., ZAMBONELLI, L. & MARCOTRIGIANO, G. (1977). *J. Cryst. Mol. Struct.* **7**, 11–20.
 CAHN, R. S., INGOLD, C. K. & PRELOG, V. (1956). *Experientia*, **12**, 81–94.

- CARRUTHERS, R. & SPAGNA, R. (1975). *Ital. Crystallogr. Assoc. 7th Meet. Abstracts*, p. 65.
 CERRINI, S. & SPAGNA, R. (1977). 4th Eur. Crystallogr. Meet., Oxford. Abstracts, p. 7.
 CHATT, J. & VENANZI, L. M. (1955). *J. Chem. Soc.* pp. 3858–3864.
 ELIEL, E. L., ALLINGER, N. L., ANGYAL, S. J. & MORRISON, G. A. (1965). *Conformational Analysis*, pp. 200–206. New York: Interscience.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, Tables 2.2B and 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press.
 KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
 MCCANDLISH, L. E., STOUT, G. H. & ANDREWS, L. C. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 245–249.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 SPAGNA, R. & ZAMBONELLI, L. (1971) *J. Chem. Soc. A*, pp. 2544–2549.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2608–2612

Structure de Bis[μ -(*N,N*-diméthyl-acétamide)]-bis[aquatris(*N,N*-diméthyl-acétamide)diperchloratobaryum] à 143 K

PAR PASCALE LEMOINE ET PAULETTE HERPIN

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, Tour 16,
4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 10 juillet 1979, accepté le 27 mai 1980)

Abstract

Crystals of $[Ba_2(C_4H_9NO)_8(ClO_4)_4(H_2O)_2]$ are triclinic, space group $P\bar{1}$, with $a = 14.183$ (5), $b = 11.150$ (5), $c = 10.249$ (5) Å, $\alpha = 92.88$ (5), $\beta = 104.81$ (5), $\gamma = 111.24$ (5)° and $Z = 1$. Intensity data were collected with a four-circle diffractometer using $Mo\ K\alpha$ radiation. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares calculations to $R = 0.048$ for 4702 observed reflections. The two Ba atoms are each octacoordinated and constitute a binuclear complex. The structure is compared to that of $[Cu\{CH_3CON(CH_3)_2\}_4(ClO_4)_2]$.

Introduction

Ce travail s'insère dans un programme de recherche sur les complexes perchlorate de la *N,N*-diméthyl-acétamide [dma: $CH_3CON(CH_3)_2$]. La détermination structurale du composé $Cu(ClO_4)_2 \cdot 4dma$ (Lemoine & Herpin, 1980) a permis de décrire en particulier le mode d'environnement du cuivre et la conformation de la *N,N*-diméthyl-acétamide à l'état cristallin et complexée.

L'étude du composé $Ba(ClO_4)_2 \cdot 4dma \cdot H_2O$ précise l'influence de la nature du cation central sur la géométrie moléculaire du complexe et sur la structure de la molécule de dma.

Détermination de la structure

La détermination structurale à 293 K ($R = 0,066$ et $R_w = 0,080$) ayant montré une agitation thermique élevée notamment pour les atomes d'oxygène des groupements perchlorate et n'ayant pas permis de positionner les atomes d'hydrogène des molécules de *N,N*-diméthyl-acétamide, une étude de ce complexe a été effectuée à 143 K. Les résultats rapportés ici sont ceux obtenus à basse température.

L'enregistrement des intensités diffractées a été réalisé au moyen d'un diffractomètre automatique quatre cercles, Philips PW 1100, équipé d'un système de refroidissement par jet d'azote gazeux. Aucune anomalie, ni transformation n'est apparue entre 293 et 143 K. La maille cristalline de symétrie triclinique, groupe spatial $P\bar{1}$, subit une contraction de réseau en volume de 3,3% entre les deux températures en-

visagées. Les conditions de mesure sont les suivantes: le cristal, dans un tube de Lindemann, a pour dimensions: $0,2 \times 0,3 \times 0,2$ mm; longueur d'onde: $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,71069$ Å; balayage ($\omega/2\theta$): $2^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$. 5585 réflexions ont été ainsi collectées puis corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Compte-tenu de la maille du cristal et de la valeur de son coefficient linéaire d'absorption [$\mu(\lambda\text{Mo}) = 1,61 \text{ mm}^{-1}$] des corrections d'absorption n'ont pas été envisagées.

Le système *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) a permis de positionner directement 12 atomes, dont le baryum et les deux atomes de chlore Cl(1) et Cl(2). Les coordonnées des autres atomes ont été déduites à l'aide de séries de Fourier. L'affinement a été conduit par moindres carrés en matrice complète avec une version locale du programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). Tous les atomes autres que les hydrogènes ont été affinés avec un coefficient d'agitation thermique anisotrope. Les positions de 25 atomes d'hydrogène sur les 38 que comporte l'unité asymétrique ont été déterminées soit par série 'différence' (valeurs moyennes des longueurs de liaison C—H: 0,86 Å et des angles de valence H—C—H: $105^\circ 42'$), soit de manière théorique, quand ils appartiennent à un groupement méthyle, en fixant les longueurs de liaison C—H à 0,95 Å et l'angle H—C—H à $109^\circ 28'$. Pour la molécule d'eau, un seul atome d'hydrogène a pu être localisé par série 'différence' (O—H: 0,81 Å). Ces atomes d'hydrogène n'ont pas été affinés et il leur a été attribué un facteur thermique isotrope, proche de celui de leur atome porteur.

Les valeurs finales de R et de R_w pour 4702 réflexions soit $F_o \geq 10\sigma(F_o)$ et $F_o \geq 0,05F_o(\text{max.})$ sont respectivement de 0,048 et 0,065. Le Tableau 1 regroupe les paramètres atomiques de fin d'affinement.*

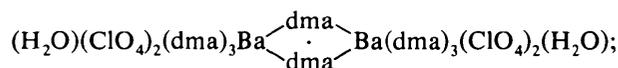
Tableau 1. Positions atomiques ($\times 10^4$) avec déviations standard, et facteurs moyens d'agitation thermique (Å^2)

	x	y	z	B_{eq}
Ba	6635	6733	5448	1,6
Cl(1)	7749 (1)	10292 (2)	8032 (2)	2,6
Cl(2)	7126 (1)	4347 (2)	2704 (2)	2,6
O(11)	8256 (5)	11561 (6)	7720 (7)	3,8
O(12)	6687 (4)	10091 (5)	8058 (6)	3,6
O(13)	7679 (5)	9330 (6)	6997 (8)	5,0
O(14)	8326 (5)	10149 (7)	9339 (7)	4,6
O(21)	6899 (6)	4980 (7)	3739 (7)	5,9
O(22)	7864 (6)	3789 (8)	3349 (10)	7,2
O(23)	7542 (6)	5189 (7)	1850 (7)	5,5
O(24)	6158 (4)	3325 (6)	1917 (7)	3,8
O(1)	4565 (4)	5535 (5)	3811 (5)	2,3
O(2)	7894 (4)	6156 (5)	7507 (5)	2,9
O(3)	8592 (4)	7980 (6)	5293 (7)	3,6
O(4)	6287 (4)	8118 (5)	3500 (6)	3,5
O(5)	5562 (4)	7477 (5)	6973 (7)	3,7
N(1)	3757 (6)	6583 (8)	2433 (9)	4,7
N(2)	9512 (5)	6152 (7)	8177 (8)	3,7
N(3)	10154 (5)	8237 (7)	5036 (8)	3,6
N(4)	6298 (7)	9651 (11)	2188 (13)	6,4
C(11)	4223 (7)	5832 (9)	2563 (12)	4,9
C(12)	4316 (7)	5224 (8)	1302 (8)	3,2
C(13)	3662 (7)	7194 (8)	3781 (8)	3,2
C(14)	3257 (7)	6869 (9)	1133 (8)	4,0
C(21)	8772 (6)	6504 (8)	8390 (9)	3,1
C(22)	8998 (7)	7275 (9)	9755 (9)	3,6
C(23)	9287 (7)	5342 (9)	6831 (10)	4,2
C(24)	10549 (6)	6448 (9)	9148 (10)	4,1
C(31)	9575 (6)	8487 (8)	5748 (9)	3,3
C(32)	10116 (7)	9396 (9)	7074 (9)	3,5
C(33)	9661 (7)	7343 (9)	3762 (9)	3,7
C(34)	11324 (6)	8753 (9)	5552 (10)	4,1
C(41)	6395 (8)	8709 (12)	2461 (16)	7,4
C(42)	6720 (9)	8220 (10)	1235 (11)	4,9
C(43)	6402 (9)	10452 (11)	1182 (10)	5,0
C(44)	5977 (7)	10227 (10)	3566 (11)	4,7

Description de la structure

Environnement du baryum

L'analyse de la structure révèle que ce complexe $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{dma} \cdot \text{H}_2\text{O}$ est en réalité un complexe binucléaire centrosymétrique dont la formule développée est la suivante:



* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des coordonnées des atomes d'hydrogène non affinés ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35462: 24 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

le pont étant assuré par la molécule dma_1 [O(1), C(11), C(12), N(1), C(13), C(14)] et son homologue par centrosymétrie (Fig. 1).

Le pont du dimère est un losange défini par les deux atomes de baryum et les atomes d'oxygène des molécules dma_1 équivalentes (Fig. 2). Ce losange est sensiblement régulier et son orientation dans la maille cristalline peut être définie de façon simple, par l'angle qu'il fait avec le plan cristallographique (001), par exemple, soit 54° .

Outre ces deux liaisons, chaque baryum est également lié, par l'intermédiaire de leur atome d'oxygène, à trois molécules de *N,N*-diméthyl-acétamide, à deux groupements perchlorate et à une molécule d'eau. En conséquence, le baryum est octacoordiné. Les longueurs de liaison Ba—O s'échelonnent de 2,64 à 2,89 Å, avec pour valeur moyenne: 2,76 Å (Tableau 2). Ces valeurs sont comparables à celles trouvées pour les composés suivants: $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Metz, Moras & Weiss, 1973) dans lequel les distances Ba—O sont comprises entre 2,74 et 2,89 Å (valeur moy-

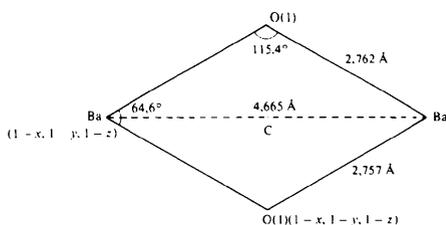


Fig. 1. Caractéristiques du pont du dimère.

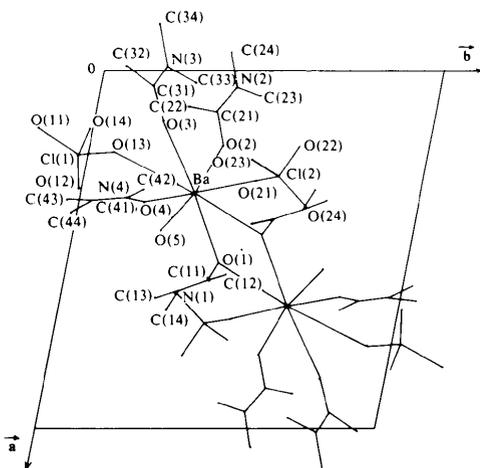


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan (001) et nomenclature utilisée.

enne: 2,80 Å), ou $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]_2 \cdot \text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (Voegel, Thierry & Weiss, 1974) dans lequel les distances Ba—O vont de 2,72 à 2,80 Å (valeur moyenne: 2,76 Å).

Nous constatons par ailleurs, que contrairement à ce que nous avons observé dans le complexe $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{dma}$ (Lemoine & Herpin, 1980), les distances Ba—O(perchlorate) sont du même ordre de grandeur que les longueurs de liaison Ba—O(dma). Mais, il faut souligner qu'il existe un allongement sensible, de 2,66 à 2,76 Å, de la liaison Ba—O, lorsque l'oxygène appartient au pont du dimère. Notons que la molécule d'eau participe au polyèdre de coordination du baryum, au même titre que les autres ligands.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) dans le polyèdre de coordination du baryum

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Ba—O(dma)		Ba—O(H_2O)	
Ba—O(1)	2,762 (5)	Ba—O(5)	2,729 (5)
Ba—O(1')	2,757 (5)		
Ba—O(2)	2,664 (5)	Ba—O(ClO_4)	
Ba—O(3)	2,668 (5)	Ba—O(13)	2,886 (7)
Ba—O(4)	2,641 (5)	Ba—O(21)	2,748 (7)

Code de symétrie: (i) $1-x, 1-y, 1-z$.

Le Tableau 2 récapitule l'ensemble des longueurs caractérisant l'environnement du baryum.

Les molécules de *N,N*-diméthyl-acétamide

Quatre molécules cristallographiquement indépendantes sont présentes dans cette structure: $\text{dma}_{1,2,3,4}$.

Si l'on ne considère pas les atomes d'hydrogène et aux erreurs expérimentales près, ces molécules possèdent toutes, la même conformation plane (Tableau 3). La molécule de *N,N*-diméthyl-acétamide est donc toujours plane, qu'elle soit 'libre', assimilable à la *N*-méthyl-acétamide cristallisée (Katz & Post, 1960) ou engagée dans un complexe, tel que $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{dma}$ (Lemoine & Herpin, 1980). A l'intérieur du complexe binucléaire, les huit molécules de dma, s'orientent toutes, presque perpendiculairement au pont du dimère (Tableau 3), en formant entre elles, des angles non spécifiques.

Par ailleurs, on observe deux types de molécules de *N,N*-diméthyl-acétamide, se différenciant par leurs longueurs de liaison: C=O et C—N. En effet, pour le type 1, O=C vaut en moyenne 1,26 et C—N 1,31 Å, alors que pour le type 2, O=C vaut 1,35 et C—N 1,23 Å. Les molécules $\text{dma}_{2,3,4}$ * appartiennent au type 1

* Seul le ligand dma_4 présente des écarts à ces valeurs, compte-tenu de sa moins bonne résolution.

Tableau 3. Equations des plans moyens et distances (Å) des atomes à ces plans

Plan (1) (pont du dimère): Ba, Ba ⁱ , O(1)			
	$-0,6796X + 0,4412Y + 0,5861Z = 2,2564$		
Plan (2) (dma_1): C(11), C(12), N(1)			
	$0,6410X + 0,7609Y + 0,1002Z = 6,4563$		
O(1) 0,084; C(13) 0,017; C(14) 0,056;			
	$\bar{\sigma} = 0,010 \text{ \AA}$		
Plan (3) (dma_2): C(21), C(22), N(2)			
	$0,1850X + 0,9165Y - 0,3547Z = 3,4849$		
O(2) -0,059; C(23) -0,044; C(24) 0,009;			
	$\bar{\sigma} = 0,009 \text{ \AA}$		
Plan (4) (dma_3): C(31), C(32), N(3)			
	$-0,1869X + 0,8575Y - 0,4794Z = 2,4772$		
O(3) 0,023; C(33) -0,026; C(34) -0,097;			
	$\bar{\sigma} = 0,009 \text{ \AA}$		
Plan (5) (dma_4): C(41), C(42), N(4)			
	$0,7448X + 0,4532Y + 0,4897Z = 8,7611$		
O(4) -0,006; C(43) -0,032; C(44) -0,052;			
	$\bar{\sigma} = 0,019 \text{ \AA}$		
Angles ($^\circ$) des plans ($\bar{\sigma} = 0,9^\circ$)			
(1) et (2)	87,6	(2) et (3)	38,7
(1) et (3)	85,9	(2) et (4)	61,0
(1) et (4)	77,0	(2) et (5)	29,4
(1) et (5)	88,9	(3) et (4)	22,9
		(3) et (5)	67,7
		(4) et (5)	89,2

Code de symétrie: (i) $1-x, 1-y, 1-z$.

Tableau 4. Longueurs de liaison (Å) et angles de valence (°) pour les quatre molécules indépendantes de *N,N*-diméthyl-acétamide

	<i>i</i> = 1: dma, ($\bar{\sigma}$ = 0,010 Å)	<i>i</i> = 2: dma, ($\bar{\sigma}$ = 0,009 Å)	<i>i</i> = 3: dma, ($\bar{\sigma}$ = 0,009 Å)	<i>i</i> = 4: dma, ($\bar{\sigma}$ = 0,018 Å)
O(<i>i</i>)—C(<i>i</i> 1)	1,351	1,248	1,246	1,293
C(<i>i</i> 1)—C(<i>i</i> 2)	1,487	1,501	1,493	1,582
C(<i>i</i> 1)—N(<i>i</i>)	1,234	1,307	1,317	1,146
N(<i>i</i>)—C(<i>i</i> 3)	1,568	1,504	1,444	1,399
N(<i>i</i>)—C(<i>i</i> 4)	1,451	1,460	1,481	1,750
	($\bar{\sigma}$ = 0,7°)	($\bar{\sigma}$ = 0,7°)	($\bar{\sigma}$ = 0,7°)	($\bar{\sigma}$ = 0,9°)
Ba—O(<i>i</i>)—C(<i>i</i> 1)	122,8	148,2	154,9	159,2
O(<i>i</i>)—C(<i>i</i> 1)—C(<i>i</i> 2)	122,9	121,5	121,4	124,4
O(<i>i</i>)—C(<i>i</i> 1)—N(<i>i</i>)	117,6	120,8	119,5	131,5
C(<i>i</i> 2)—C(<i>i</i> 1)—N(<i>i</i>)	119,4	117,6	119,1	104,0
C(<i>i</i> 1)—N(<i>i</i>)—C(<i>i</i> 3)	116,2	118,4	120,7	140,4
C(<i>i</i> 1)—N(<i>i</i>)—C(<i>i</i> 4)	124,5	125,9	122,2	104,4

(Tableau 4). Leurs caractéristiques de liaison sont conformes à celles observées dans la *N*-méthyl-acétamide cristallisée (Katz & Post, 1960) et dans la molécule de dma, engagée dans le complexe Cu(ClO₄)₂-4dma. On observe l'allongement de sa liaison O=C et le raccourcissement de sa liaison C—N par rapport au schéma électronique simple: atome d'oxygène, hybridation 100% *sp*²; atome d'azote, hybridation 100% *sp*³, communs à l'ensemble des fonctions amide et qui témoignent d'une délocalisation partielle des électrons π sur l'ensemble des trois atomes O...C...N. Seule la molécule dma₁ appartient au type 2 (Tableau 4). Par rapport aux molécules dma_{2,3,4}, elle subit de manière encore plus prononcée un allongement de sa liaison O=C et un raccourcissement de sa liaison C—N. L'évolution de ces distances montre que la double liaison est plus déplacée vers l'azote que dans les cas précédents, entraînant ainsi un accroissement du taux d'hybridation *sp*³ sur l'oxygène, *sp*² sur l'azote. Il est donc intéressant d'essayer d'interpréter ce phénomène par le rôle particulier joué par la molécule dma₁ dans le complexe binucléaire. En effet, le ligand dma₁, assurant le pont du dimère, des problèmes d'encombrement stérique lui interdisent de se situer dans le plan du pont. Il pivote alors autour de sa liaison O=C pour s'orienter perpendiculairement au plan du losange; cette rotation n'est possible que si l'atome d'oxygène perd suffisamment de son caractère d'hybridation *sp*² pour acquérir un taux prépondérant d'hybridation *sp*³.

Les groupements perchlorate

Les deux groupements perchlorate cristallographiquement indépendants présentent la géométrie d'un tétraèdre régulier, de caractéristiques moyennes: Cl—O 1,43 Å et O—Cl—O 109° (Tableau 5). Ils ne présentent aucun phénomène de désordre tant à 143 qu'à 293 K. On peut noter que dans ce complexe comme dans Cu(ClO₄)₂-4dma (Lemoine & Herpin,

1980), le groupement perchlorate s'oriente de façon similaire par rapport à l'atome central complexé. En effet, l'angle Cu—O—Cl vaut 154° alors que Ba—O—Cl est de 150 et 166°. Il semblerait que cette caractéristique est indépendante de la force de liaison: atome central—O(ClO₄). En effet, dans le complexe de baryum présentement étudié, l'interaction Ba—O(ClO₄) se différencie peu des liaisons Ba—O(dma); ce qui n'était pas le cas dans le complexe Cu(ClO₄)₂-4dma, dans lequel l'interaction Cu—O(ClO₄): 2,94 Å, restait beaucoup plus faible que l'ensemble des liaisons Cu—O(dma) de valeur moyenne: 1,93 Å.

L'organisation cristalline

Comme dans le complexe Cu(ClO₄)₂-4dma, précédemment étudié, la cohésion cristalline intermoléculaire dans le composé Ba(ClO₄)₂-4dma-H₂O reste dans l'ensemble assez faible. Celle-ci est assurée essentiellement par des contacts de van der Waals de type O...H et O...C entre les atomes d'oxygène des groupements perchlorate et les hydrogènes des groupe-

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) dans les groupements perchlorate

	<i>i</i> = 1 ($\bar{\sigma}$ = 0,006 Å)	<i>i</i> = 2 ($\bar{\sigma}$ = 0,006 Å)
Cl(<i>i</i>)—O(<i>i</i> 1)	1,431	1,411
Cl(<i>i</i>)—O(<i>i</i> 2)	1,447	1,441
Cl(<i>i</i>)—O(<i>i</i> 3)	1,428	1,393
Cl(<i>i</i>)—O(<i>i</i> 4)	1,430	1,429
	($\bar{\sigma}$ = 0,6°)	($\bar{\sigma}$ = 0,6°)
O(<i>i</i> 1)—Cl(<i>i</i>)—O(<i>i</i> 2)	110,1	108,2
O(<i>i</i> 1)—Cl(<i>i</i>)—O(<i>i</i> 3)	109,2	112,4
O(<i>i</i> 1)—Cl(<i>i</i>)—O(<i>i</i> 4)	110,6	107,4
O(<i>i</i> 2)—Cl(<i>i</i>)—O(<i>i</i> 3)	108,3	110,1
O(<i>i</i> 2)—Cl(<i>i</i>)—O(<i>i</i> 4)	108,5	109,3
O(<i>i</i> 3)—Cl(<i>i</i>)—O(<i>i</i> 4)	110,1	109,4
Ba—O(13)—Cl(1)	150,1	
Ba—O(21)—Cl(2)	166,0	

Tableau 6. *Contacts intermoléculaires (Å) de type $\text{O}\cdots\text{H}$ et $\text{O}\cdots\text{C}$, respectivement inférieurs à 3,1 et 3,5 Å*

Valeurs théoriques: $-\text{O}\cdots\text{H} = 2,6$; $-\text{O}\cdots\text{C} = 3,0$ Å (Hamilton & Ibers, 1968).

A	B	Position équivalent* et maille de l'atome B	
O(11)...	H(333)	2/221	2,69
O(11)...	H(143)	2/121	2,80
O(11)...	H(243)	2/222	2,86
O(12)...	H(143)	2/121	2,91
O(14)...	H(223)	2/222	2,93
O(22)...	H(231)	2/211	3,05
O(23)...	H(123)	2/110	2,79
O(24)...	H(123)	2/110	2,82
O(12)...	C(43)	1/001	3,35
O(23)...	C(14)	2/110	3,40
O(24)...	C(43)	1/010	3,41
O(24)...	C(14)	2/110	3,45

* Les positions équivalentes sont: (1) x, y, z ; (2) $-x, -y, -z$.

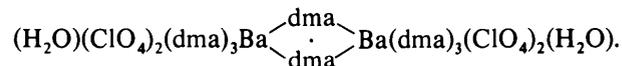
ments méthyle des molécules de *N,N*-diméthyl-acétamide voisines.

Il faut remarquer que les oxygènes O(1), O(2), O(3), O(4), O(5), du polyèdre de coordination du baryum, ne participent à aucun contact intermoléculaire et qu'il existe une très faible cohésion entre molécules de dma voisines. Le Tableau 6 reporte l'ensemble des contacts de type $\text{O}\cdots\text{H}$ et $\text{O}\cdots\text{C}$, respectivement inférieurs à 3,1 et 3,5 Å.

Conclusion

Ces deux études parallèles des complexes $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2-4\text{dma}$ et $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2-4\text{dma}-\text{H}_2\text{O}$ ont montré que pour des formules très voisines, les cations se caractérisent à l'état cristallin par des polyèdres de coordination fort

différents. En effet, alors que le cuivre est hexacoordiné, le baryum présente une coordination huit, provenant outre de la molécule d'eau supplémentaire, de la complexation sur l'atome central de cinq dma au lieu de quatre dans le complexe de cuivre. Une telle particularité se traduisant par la formation d'un complexe binucléaire:



Il apparaît que dans ces deux complexes, les groupes perchlorate participent toujours au polyèdre de coordination du cation central par l'intermédiaire d'un seul de leur quatre atomes d'oxygène; cependant, l'interaction cation central- $\text{O}(\text{ClO}_4)$ est beaucoup plus forte dans le cas du baryum. Par ailleurs, les molécules de *N,N*-diméthyl-acétamide présentent toujours la même conformation plane indépendamment du polyèdre de coordination auquel elles s'intègrent, bien que l'existence d'un dimère perturbe leurs caractéristiques de liaison.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.
- KATZ, J. L. & POST, B. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 624-628.
- LEMOINE, P. & HERPIN, P. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2772-2774.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1382-1387.
- VOEGEL, J. C., THIERRY, J. G. & WEISS, R. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 70-75.