

Fig. 4. Vue stéréo de l'organisation moléculaire dans le cristal.

cyclohexane: C(7)—O(2)—C(8)—C(9) et C(7)—O(2)—C(8)—C(10) valent 80,3 (3) et  $-159,2 (3)^\circ$  respectivement, valeurs qui sont assez éloignées de celles qui correspondent à des conformations *gauche* et *trans*.

#### Rangement moléculaire

La position des quatre molécules de dibenzoate de cyclohexanediyle-1,4 présentes dans la maille cristallographique est représentée stéréoscopiquement à la Fig. 4. La plus courte distance intermoléculaire entre deux molécules voisines est de 3,52 Å.

Les auteurs tiennent à remercier le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie Canada pour l'aide financière apportée à ce travail, ainsi que M Bruno Rémillard qui contribua à la synthèse et la recristallisation du dibenzoate de cyclohexanediyle-1,4.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 215–221

## Etude des Composés à Chaînes Aliphatiques. 2. La Structure du Bis(*n*-dodécanoate) de Pipérazinium

PAR FRANÇOIS BRISSE ET JEAN-PIERRE SANGIN

Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada H3C 3V1

(Reçu le 12 septembre 1980, accepté le 3 juin 1981)

#### Abstract

Crystals of piperazinium bis(*n*-dodecanoate),  $2C_{12}H_{23}O_2 \cdot C_4H_{12}N_2^{2+}$ ,  $M_r = 486.78$ , m.p. 369 K, are triclinic, space group  $P\bar{1}$ , and have a unit cell of dimensions:  $a = 5.680 (3)$ ,  $b = 7.456 (2)$ ,  $c = 18.576 (6)$  Å,  $\alpha = 84.22 (3)$ ,  $\beta = 82.67 (3)$ ,  $\gamma = 71.67 (3)^\circ$ ;  $Z = 1$ ,  $V = 769.3$  Å<sup>3</sup>,  $d_o = 1.048$ ,  $d_c = 1.050$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 272$ ,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.064$  mm<sup>-1</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $T = 293$  K. The

0567-7408/82/010215-07\$01.00

#### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1973). Accession Nos. 133–147 dans *J. Appl. Cryst.* **6**, 309–346.
- ALTONA, C. & SUNDARALINGAM, M. (1970). *Tetrahedron*, **26**, 925–939.
- BRISSE, F., BEAUCHAMP, A. L. & RICHER, J.-C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2128–2132.
- BRISSE, F., PÉREZ, S. & MARCHESSAULT, R. H. (1979). *Preparation and Properties of Stereoregular Polymers*, édité par R. LENZ & F. CIARDELLI, pp. 407–430. Dordrecht: Reidel.
- BUCOURT, R. & HAINAUT, D. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1366–1378.
- BUYS, H. R. & GEISE, H. J. (1970). *Tetrahedron Lett.* **34**, 2991–2992.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HEIM, H. C. & POE, C. P. (1944). *J. Org. Chem.* **9**, 299–301.
- JAMES, V. J. & MCCONNELL, J. F. (1971). *Tetrahedron*, **27**, 5475–5480.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- JOHNSON, P. L., CHEER, C. J. & SCHAEFER, J. P. (1972). *Tetrahedron*, **28**, 2893–2900, 2901–2908.
- OHRT, J. & PARTHASARATHY, R. (1972). *J. Cryst. Mol. Struct.* **2**, 213–223.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

structure was solved by direct methods from 938 independent reflections measured on a Nonius CAD-4 diffractometer. Full-matrix least-squares refinement of the atomic coordinates and thermal parameters led to an agreement index  $R$  of 0.044. The structure consists of a piperazinium cation, in the chair conformation, situated on a crystallographic center of symmetry and two centrosymmetrically related *n*-dodecanoate anions. The anion does not have the fully extended (all-*trans*) conformation since a torsion of  $78^\circ$

© 1982 International Union of Crystallography

is observed around the C(3)–C(4) bond. However, the C(1) to C(4) and C(3) to C(12) moieties remain planar. The dihedral angle between the carboxylic plane and the C(1) to C(4) plane is  $20^\circ$ . Many of the aliphatic C–C bond distances, ranging from 1.460 (9) to 1.550 (7) Å, are remarkably short. Each piperazinium cation is hydrogen bonded to four different anions: N–H(1) = 1.00 (4), N–H(1)···O(1) = 2.673 (4) Å,  $\angle$ N–H(1)···O(1) =  $173 (4)^\circ$ , and N–H(2) = 1.08 (4), N–H(2)···O(2) = 2.691 (4) Å,  $\angle$ N–H(2)···O(2) =  $177 (3)^\circ$ .

### Introduction

Les premières études structurales par diffraction des rayons X de polyesters aliphatiques du type  $\text{-(O-(CH}_2\text{)}_x\text{-O-CO-(CH}_2\text{)}_y\text{-CO)}_n\text{-}$  furent entreprises par Fuller & Erickson (1937) sur les dérivés de l'éthylène glycol ( $x = 2, y = 2$  à 8), du triméthylène glycol ( $x = 3, y = 8$ ) puis par Fuller & Frosch (1939) sur les dérivés du décacéthylène glycol ( $x = 10, y = 0$  à 8). Plus récemment, les structures du polyéthylène adipate ( $x = 2, y = 4$ ) et du polyéthylène subérate ( $x = 2, y = 6$ ) ont été établies par Turner-Jones & Bunn (1962). Enfin les structures du poly(hexaméthylène sébacate) ( $x = 6, y = 8$ ) et du poly(décacéthylène hexadécane-dicarboxylate-1,16) ( $x = 10, y = 16$ ) ont été examinées par Kanamoto, Tanaka & Nagai (1971). Pour tous ces composés il fut remarqué que la valeur expérimentale de la période de fibre était systématiquement plus courte que celle qui était calculée en utilisant des valeurs standards pour les longueurs et les angles des liaisons. Plutôt que de mettre en doute ces valeurs, les différences furent compensées par des torsions autour de certains liens de la chaîne aliphatique, en particulier autour du lien CO–O, en conséquence de quoi le groupe ester n'était plus planaire. Comme cette torsion est énergétiquement peu favorisée et comme d'autre part il a été observé que pour un certain nombre de composés à longues chaînes les distances C( $sp^3$ )–C( $sp^3$ ) sont nettement plus courtes que la valeur standard et que les angles C( $sp^3$ )–C( $sp^3$ )–C( $sp^3$ ) sont bien plus ouverts, nous avons décidé d'examiner, à partir de composés modèles, la géométrie précise ainsi que la conformation d'une chaîne aliphatique telle qu'on la trouve dans les polyesters. Les composés modèles choisis sont les *n*-alcanoates de pipérazinium, sels qui cristallisent bien, et dont le bis(*n*-dodécanoate) de pipérazinium est le sujet de la présente étude.

### Partie expérimentale

Le bis(*n*-dodécanoate) de pipérazinium a été préparé selon le mode opératoire de Pollard, Adelson & Bain (1934). Des cristaux uniques en forme de plaquettes

ont été obtenus par recristallisation lente d'une solution méthanolique. Les clichés de précession et par la suite le centrage et l'indexation au diffractomètre indiquent une maille triclinique dont les dimensions ainsi que d'autres caractéristiques cristallographiques sont présentées dans l'*Abstract*.

### Mesure des intensités

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 par la méthode de balayage  $\omega/2\theta$ . L'intervalle de balayage sélectionné par la relation  $\omega = (0,75 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$  était étendu de 25% de part et d'autre du pic afin d'évaluer le niveau du bruit de fond. La mesure de l'intensité diffractée,  $I$ , se fait en deux étapes. Si la valeur de  $I$ , mesurée à une vitesse  $S = 10^\circ \text{ min}^{-1}$ , est inférieure à son erreur estimée  $\sigma(I)$ , la réflexion est considérée faible et n'est pas remesurée. Par contre les autres réflexions sont mesurées une seconde fois avec une vitesse de balayage  $S$  (entre 0,5 et  $10^\circ \text{ min}^{-1}$ ) choisie en sorte que  $I/\sigma(I) = 100$  tout en limitant la durée du balayage à  $\leq 120$  s. L'orientation du cristal ainsi que la constance des intensités de trois réflexions de référence étaient vérifiées toutes les 100 mesures. Les fluctuations d'intensités ne furent que de 4% pour la durée des mesures. L'intensité nette  $I_N$  est calculée par la relation  $I_N = (I_T - 2B)S$  où  $B$  est le bruit de fond évalué pendant la moitié du temps nécessaire au balayage du pic d'intensité totale  $I_T$ . L'erreur  $\sigma(I)$  associée à  $I_N$  est calculée par  $\sigma^2(I) = (I_T + 4B)S^2 + (0,04I_N)^2$ . Parmi les 1430 réflexions mesurées ( $hkl, \bar{h}kl, h\bar{k}l, \bar{h}\bar{k}l, 2\theta_{\text{max}} \leq 40^\circ$ ) 938 d'entre elles telles que  $I_N \geq 1,96\sigma(I)$  furent retenues pour la détermination et l'affinement de la structure. Toutes les intensités ramenées à une échelle commune furent corrigées pour les facteurs de Lorentz et de polarisation mais puisque le coefficient d'absorption linéaire est petit et que le cristal n'a que les dimensions  $0,08 \times 0,26 \times 0,45$  mm aucune correction d'absorption n'a été appliquée.

### Détermination et affinement de la structure

Les facteurs de structure normalisés ont été calculés en tenant compte de la répartition probable des atomes dans des groupes d'atomes: à cette fin nous avons utilisé la géométrie d'une des longues chaînes méthyléniques observées dans dilauréol-1,2 ( $\pm$ )-phosphatidyl-éthanolamine-acide acétique (Hitchcock, Mason, Thomas & Shipley, 1974). La répartition des facteurs de structures normalisés  $|E|$  indique une distribution centrosymétrique nous incitant à choisir le groupe d'espace  $P\bar{1}$ . Puisque la stoechiométrie du produit était 2:1 (deux groupes acides et une pipérazine) ce choix impliquait, compte tenu de la densité, que le centre de la pipérazine coïncide avec un des centres de symétrie de la maille triclinique. La structure du bis(*n*-dodécanoate) de pipérazinium a été résolue en utilisant les pro-

grammes de multiresolution *MULTAN* de Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq (1974). Les phases de 184 réflexions, pour lesquelles  $|E| \geq 1,50$  et correspondant à l'ensemble possédant la combinaison la plus favorable des figures de mérite, ont permis de réaliser une carte de Fourier où tous les atomes semi-lourds du composé ont pu être localisés. L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique a progressé de manière satisfaisante (Tableau 1), confirmant ainsi le choix du groupe spatial  $P\bar{1}$ . L'affinement, conduit par matrice entière, a été conclu lorsque le facteur d'accord  $R = 0,044$  et que la moyenne des variations des paramètres affinés restait inférieure à  $0,3\sigma$ .\* Les valeurs extrêmes de la densité électronique résiduelle d'une synthèse de Fourier différence, calculée avec les coordonnées atomiques finales† (Tableau 2), variaient entre  $-0,09$  et  $0,14$  e  $\text{\AA}^{-3}$ . Les facteurs de diffusion utilisés pour les

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36158: 9 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.

† Les programmes utilisés sont des versions modifiées de: *NRC-2*, préparation des données, et *NRC-22*, plans-moyens (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1973); *FORDAP*, cartes de Fourier et Patterson (A. Zalkin); *NUCLS*, affinement par moindres carrés (R. J. Doedens et J. A. Ibers); *MULTAN*, programme multiresolution (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974); *ORTEP*, dessins stéréoscopiques (Johnson, 1965).

Tableau 1. *Résumé de l'affinement*

Cycle	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>R</i> *	<i>R<sub>w</sub></i> *	$\sigma_F^*$	Commentaires
1-3	938	57	0,443 0,390			Affinement isotrope des atomes C, N et O de l'anion <i>n</i> -dodécanoate seul.
4-6		69	0,292 0,144			Addition du cation pipérazinium.
7-10	155	0,103				Affinement anisotrope des C, N et O; localisation des H sur synthèse de Fourier différence.
11-16	271	0,052		2,71		Affinement anisotrope des C, N et O et isotrope pour H.
	271	0,052	2,07			Comme ci-dessus mais avec pondération basée sur la statistique de comptage.
17-20	933	271	0,044	2,03		Pondération unitaire. Les cinq réflexions 001, 020, 111, 112 et 112 exclues.
	1430	-	0,090	3,13		Toutes les réflexions mesurées incluses.

\*  $R = \sum \Delta F / \sum F_0$ ;  $R_w = (\sum w \Delta F^2 / \sum w F_0^2)^{1/2}$ ;  $\sigma_F = [\sum w \Delta F^2 / (m - n)]^{1/2}$  où *m* = nombre de réflexions et *n* = nombre de variables affinées.

Tableau 2. *Coordonnées atomiques fractionnaires* ( $\times 10^4$ , pour H  $\times 10^3$ ) et *facteurs d'agitation thermique* ( $\times 10^3$ , pour H  $\times 10^2$ ), avec leurs écarts-type

	Pour C, N, O, $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$			$U_{eq}/U_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
O(1)	336 (4)	2608 (4)	9489 (2)	65 (2)
O(2)	-2601 (5)	4573 (3)	9096 (1)	66 (2)
C(1)	-416 (8)	4009 (6)	9114 (2)	54 (3)
C(2)	1407 (10)	4989 (8)	8609 (5)	93 (4)
C(3)	705 (10)	6849 (7)	8310 (3)	81 (4)
C(4)	2648 (10)	7676 (8)	7804 (3)	84 (4)
C(5)	3067 (10)	7045 (8)	7022 (3)	79 (4)
C(6)	5083 (10)	7818 (8)	6540 (3)	71 (4)
C(7)	5460 (11)	7211 (9)	5772 (3)	75 (4)
C(8)	7526 (10)	7874 (8)	5287 (3)	71 (4)
C(9)	7880 (10)	7231 (8)	4520 (3)	74 (4)
C(10)	9927 (11)	7855 (9)	4021 (3)	75 (4)
C(11)	10267 (12)	7178 (9)	3261 (3)	84 (5)
C(12)	12302 (15)	7810 (12)	2762 (4)	105 (6)
N(1P)	-5038 (6)	1849 (4)	9693 (2)	45 (2)
C(1P)	-4103 (8)	300 (6)	9252 (3)	54 (3)
C(2P)	-4719 (8)	1351 (6)	10474 (2)	51 (3)
H(21)	273 (9)	497 (5)	887 (2)	82 (2)
H(22)	184 (13)	476 (11)	817 (4)	18 (4)
H(31)	-66 (9)	689 (7)	805 (3)	11 (2)
H(32)	31 (10)	767 (8)	878 (3)	18 (2)
H(41)	215 (10)	924 (9)	770 (3)	16 (2)
H(42)	415 (9)	737 (7)	800 (3)	12 (2)
H(51)	340 (8)	562 (8)	708 (2)	11 (2)
H(52)	152 (10)	736 (7)	676 (3)	12 (2)
H(61)	473 (8)	920 (7)	652 (2)	10 (2)
H(62)	653 (10)	751 (7)	678 (3)	12 (2)
H(71)	577 (7)	585 (7)	582 (2)	9 (2)
H(72)	392 (9)	753 (6)	554 (2)	10 (2)
H(81)	718 (7)	927 (6)	525 (2)	9 (2)
H(82)	901 (10)	743 (7)	551 (3)	12 (2)
H(91)	810 (7)	586 (7)	458 (2)	8 (2)
H(92)	636 (9)	762 (6)	425 (3)	12 (2)
H(101)	965 (7)	922 (7)	397 (2)	9 (2)
H(102)	1150 (10)	754 (7)	423 (3)	12 (2)
H(111)	1052 (9)	576 (8)	331 (3)	12 (2)
H(112)	872 (9)	768 (6)	299 (3)	12 (2)
H(121)	1169 (10)	924 (9)	268 (3)	14 (2)
H(122)	1381 (12)	765 (9)	294 (3)	15 (3)
H(123)	1261 (10)	728 (8)	227 (4)	15 (2)
H(11P)	-227 (7)	1 (5)	923 (2)	7 (1)
H(12P)	-424 (7)	72 (5)	872 (2)	8 (1)
H(21P)	-559 (7)	248 (6)	1075 (2)	8 (1)
H(22P)	-299 (7)	111 (5)	1047 (2)	6 (1)
H(1NP)	-674 (8)	223 (5)	961 (2)	7 (1)
H(2NP)	-402 (6)	294 (5)	946 (2)	6 (1)

atomes C, N et O sont donnés par Cromer & Waber (1965) et ceux donnés par Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène.

### Description de la structure et discussion

On observe (Fig. 1) que la structure est constituée de deux unités structurales: des anions *n*-dodécanoates,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COO}^-$ , et des cations pipérazinium,  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+}$ , situés sur des centres de symétrie de la maille.

*L'ion pipérazinium*

Les erreurs estimées sur les longueurs des liaisons et les angles de valence sont de 0,006 Å et 0,4° respectivement; quand on considère aussi les atomes d'hydrogène ces valeurs deviennent 0,04 Å et 1,2°. Les valeurs des distances et des angles de l'ion pipérazinium sont rassemblées dans le Tableau 3 où elles sont comparées à celles de la pipérazine et d'autres ions pipéraziniums. La distance C(1P)–C(2P) de 1,499 (6) Å est légèrement plus longue que les distances N(1P)–C(1P) et N(1P)–C(2P) dont la moyenne est de 1,484 Å. Cette différence, comme on peut le constater dans le Tableau 3, est systématique aussi bien pour les ions pipéraziniums que pour la molécule de pipérazine. Les distances dans l'ion pipérazinium sont toutes plus courtes que celles rapportées par Bucourt & Hainaut (1965) pour la molécule de cyclohexane qui est pourtant isoélectronique de l'ion pipérazinium. Les trois

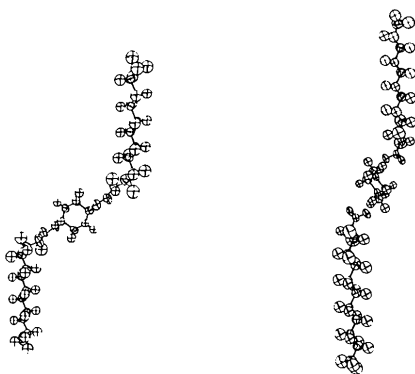


Fig. 1. Deux vues de l'ion pipérazinium entouré de deux anions *n*-dodécanoates.

angles C(1P)–N(1P)–C(2P), N(1P)–C(1P)–C(2P') et N(1P)–C(2P)–C(1P') sont pratiquement identiques et ont une moyenne de 110,8° alors que dans le cyclohexane cette moyenne est de 111,1°. L'ion pipérazinium a la forme chaise et les trois angles de torsion ont des valeurs très proches de celles rapportées pour le cyclohexane par Bucourt & Hainaut (1965). Les distances C(sp<sup>3</sup>)–H ont une moyenne de 1,03 Å alors que les deux liens N<sup>+</sup>(sp<sup>3</sup>)–H ont une moyenne de 1,04 Å. En conclusion, bien que l'ion pipérazinium et le cyclohexane soient isoélectroniques, on constate que seules les distances interatomiques différencient ces deux molécules.

*L'ion carboxylate*

Les distances et les angles de l'ion *n*-dodécanoate sont présentés schématiquement Fig. 2. Il est à noter que les facteurs thermiques des atomes C et H de la chaîne aliphatique augmentent assez régulièrement au fur et à mesure que l'on s'éloigne du groupe carboxylique.

*Longueurs des liaisons et angles de valence*

Les erreurs estimées sur les longueurs de liaison  $\sigma(d)$  et sur les angles  $\sigma(\alpha)$  reflètent aussi l'effet rapporté ci-dessus, si bien que pour le groupe carboxylate  $\sigma(d) = 0,005$  Å et  $\sigma(\alpha) = 0,4^\circ$  alors qu'à l'autre extrémité de la chaîne  $\sigma(d) = 0,010$  Å et  $\sigma(\alpha) = 0,5-0,6^\circ$ . En ce qui concerne les distances C–H,  $\sigma(d)$  varie de 0,04 à 0,07 Å. Les distances C(sp<sup>3</sup>)–C(sp<sup>3</sup>) varient considérablement le long de la chaîne: ces distances on pour valeurs extrêmes C(2)–C(3) = 1,460 (9) et C(4)–C(5) = 1,550 (7) Å alors que la moyenne est de 1,508 Å. Cette

Tableau 3. Géométrie de l'ion pipérazinium comparée à celle de la pipérazine

Référence	Ion pipérazinium				Pipérazine		
	(1)	(2)	Ce travail	(3)	(4)	(5)	(6)*
Distances (Å)							
N(1P)–C(1P)	1,490	1,486 (7)	1,479 (6)	1,473 (7)	1,459 (4)	1,471 (5)	1,467 (5)
N(1P)–C(2P)	1,509	1,494 (7)	1,489 (6)	1,476 (7)	1,458 (4)		
C(1P)–C(2P)	1,527	1,499 (7)	1,499 (6)	1,505 (7)	1,491 (5)	1,527 (5)	1,540 (8)
Angles (°)							
C(1P)–N(1P)–C(2P)	110,6	112,0 (4)	110,8 (3)	111,6 (4)	109,3 (3)	112,6 (5)	109,0 (8)
N(1P)–C(1P)–C(2P')	113,0	110,1 (4)	111,5 (4)	110,8 (4)	110,2 (3)	109,8 (5)	110,4 (8)
N(1P)–C(2P)–C(1P')	109,4	110,0 (4)	110,1 (4)	110,1 (4)	109,5 (3)		
Angles de torsion (°)							
N(1P')–C(2P')–C(1P)–N(1P)	–56,4	–55,4	–56,6 (6)	–56,1 (6)	–59,8		
C(2P')–C(1P)–N(1P)–C(2P)	57,0	55,9	57,0 (6)	56,9 (6)	59,7		
C(1P)–N(1P)–C(2P)–C(1P')	–54,9	–56,5	–56,2 (6)	–56,5 (6)	–59,2		
Angle dièdre (°)							
N(1P)–C(1P)–C(2P)–C(1P)–C(2P)–1	50,6	51,1	51,3	51,6	54,2		

Références: (1) Rérat (1960); (2) Kashino, Sasaki & Haisa (1973); (3) Vanier & Brisse (1982); (4) Schwarzenbach (1968); (5) Davis & Hassel (1963); (6) Yokoseki & Kushitsu (1971).

\* Obtenu par diffraction électronique en phase gazeuse avec symétrie C<sub>2h</sub> imposée.

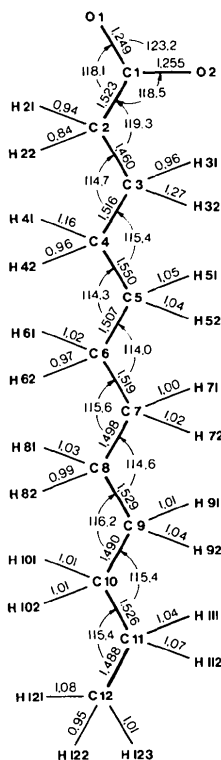


Fig. 2. Distances (Å) et angles (°) de l'ion *n*-dodécanoate.

dernière valeur est significativement plus courte que la distance  $C(sp^3)-C(sp^3)$  de 1,535 Å communément admise. On remarque qu'en se déplaçant le long de la chaîne de C(12) jusqu'à C(3), les distances C—C sont alternativement: courte, longue, courte, etc. La moyenne des différences entre les longueurs de deux liaisons consécutives est de 0,037 Å. Les angles de valence ne varient guère, de 114,0 (5)° pour C(4)—C(5)—C(6) à 116,2 (5)° pour C(8)—C(9)—C(10). La moyenne de ces angles qui est de 115,1° est beaucoup plus élevée que l'angle tétraédrique de 109,45°. Compte tenu de ces différences, l'avance par groupe  $CH_2$  dans la direction de la chaîne aliphatique est de 2,560 Å. Cette valeur qui est passablement plus longue que celle calculée (2,506 Å) en utilisant une distance  $C(sp^3)-C(sp^3)$  de 1,535 Å et l'angle tétraédrique de 109,45°, se rapproche cependant de la valeur observée pour le poly-(éthylène) qui varie de 2,534 à 2,547 Å (Bunn, 1939; Swan, 1962). Les distances C—H sont normales et ont une moyenne de 1,02 Å. En ce qui concerne les deux liens C—O, ils sont égaux et valent en moyenne 1,252 (5) Å; les deux angles de valence C—C—O sont aussi pratiquement égaux et ont une moyenne de 118,3 (5)°. Ces deux observations indiquent que l'on est bien en présence d'un anion où la délocalisation des électrons  $\pi$  est complète.

### Conformation de la chaîne aliphatique

A notre surprise, la chaîne aliphatique de l'ion *n*-dodécanoate ne se trouve pas dans la conformation *trans* complètement étirée. On observe que si la portion de la chaîne de C(3) à C(12) est bien toute en *trans* il existe une torsion de 78 (1)° autour du lien C(3)—C(4), le reste de la chaîne, O(1), O(2), C(1) à C(4) étant aussi approximativement toute *trans*. La conformation de la chaîne est représentée sur la Fig. 3 par la projection de Newman le long du lien C(3)—C(4). Les équations des plans moyens ont été calculées [plan 1, constitué des atomes O(1), O(2), C(1); plan 2, contenant les atomes C(1) à C(4); et le plan 3 formé des atomes C(3) à C(12)]. L'angle dièdre entre 1 et 2 est 78° alors que les plans 1 et 2 forment entre eux un angle de 23°. Les principaux angles de torsion le long de la chaîne sont comparés dans le Tableau 4 à ceux observés pour les différentes formes de l'acide laurique et de quelques autres composés apparentés. Il ressort de cette comparaison que seul l'anion *n*-dodécanoate présente une torsion autour du lien C(3)—C(4); dans tous les autres cas de chaînes à douze atomes de carbone la torsion quand elle existe se fait autour du lien C(1)—C(2), i.e. c'est le plan du groupe  $-COO^-$  qui dévie du plan de l'ensemble des atomes de carbone. Les seules exceptions que l'on a noté sont de deux types. Dans le cas de chaînes contenant un hétéroatome comme l'acide thia-3 dodécanoïque (Abrahamson & Westerdahl, 1963) on observe une torsion de  $-77^\circ$  autour de C(2)—S(3) et dans le cas du diglycérade-1,3 de l'acide thia-3 dodécanoïque (Larsson, 1963) les torsions ont aussi lieu autour de C(2)—S(3) et ont pour valeurs 63 et 69° pour les deux chaînes de la molécule. L'autre type de composés qui présentent aussi des torsions dans la chaîne aliphatique sont les glycérides tels le  $\beta$ -trilaurin (Larsson, 1964) où une des chaînes fait un angle de torsion, autour de C(2)—C(3), de 68°. Un autre exemple de ce type est le cas du complexe acide acétique-dilauroyl-1,2 ( $\pm$ )-phosphatidyléthanolamine où on observe une torsion de 73° aussi autour d'un des liens C(2)—C(3) (Hitchcock, Mason, Thomas & Shipley, 1974). Soulignons que dans le cas de l'anion *n*-dodécanoate ici étudié, à cette torsion sont associés d'une part des distances et angles assez exceptionnels

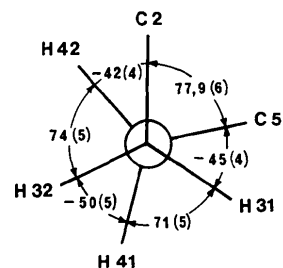


Fig. 3. Projection de Newman le long du lien C(3)—C(4). (Angles en degrés.)

Tableau 4. Comparaison des angles de torsion ( $^{\circ}$ ) importants du *n*-dodécanoate de pipérazinium

	O(1)–C(1)–C(2)–C(3)	O(2)–C(1)–C(2)–C(3)	C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	Référence
Bis( <i>n</i> -dodécanoate) de pipérazinium	–164,1 (3)	20,7 (3)	–179,0 (3)	<u>77,8</u> (3)	(1)
Acide laurique, forme $A_1$	–168	15	177	179	(2)
Acide laurique, forme C	175	6	176	176	(3)
Acide laurique, forme A super	179	14	178	–177	(4)
	–172	12	175	178	
	99	–84	178	–179	
Acide thia-3 dodécanoïque	–86	91	<u>–77</u>	–169	(5)
Diglycérade-1,3 de l'acide thia-3 dodécanoïque	101	–73	<u>69</u>	180	(6)
	76	–45	<u>63</u>	180	
$\beta$ -Trilaurin	160	–8	176	180	(7)
	–160	55	175	180	
Dilauroyl-1,2 phosphatidyl-éthanolamine	42	–136	68	180	(8)
	176	3	<u>176</u>	–177	
	–132	57	<u>73</u>	174	

Références: (1) ce travail; (2) Lomer (1963); (3) Vand, Morley & Lomer (1951); (4) Goto & Asada (1978); (5) Abrahamson & Westerdahl (1963); (6) Larsson (1963); (7) Larsson (1964); (8) Hitchcock, Mason, Thomas & Shipley (1974).

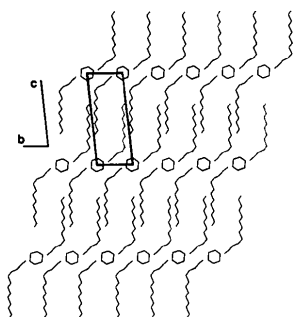


Fig. 4. Organisation des ions *n*-dodécanoates et pipéraziniums dans la maille (projection sur le plan *yz*).

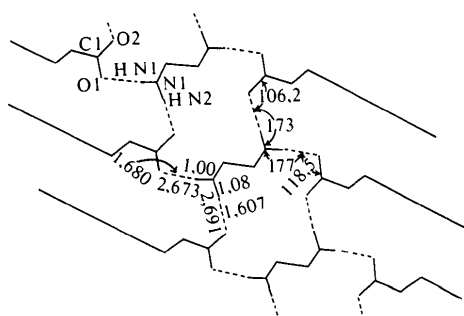


Fig. 5. Géométrie des ponts-hydrogène liant l'ion pipérazinium à ses voisins *n*-dodécanoates.

[C(2)–C(3) = 1,460 (9), C(3)–H(32) = 1,27 (6), C(4)–H(41) = 1,16 (6) Å, C(1)–C(2)–C(3) = 119,3 (6) $^{\circ}$ ] et d'autre part des facteurs d'agitation thermique assez élevés puisque les  $U$  équivalents de C(2), C(3), C(4) et C(5) sont 15% plus élevés que ceux des atomes voisins.

### Organisation cristalline

La disposition relative des ions dans la maille est représentée par la projection *yz* de la Fig. 4. Les ions pipéraziniums sont placés aux coins de la maille alors que les chaînes des ions *n*-dodécanoates sont pour leur plus grande partie alignées avec le côté *c* de la maille. Cette disposition correspond avec l'observation récente de l'accroissement régulier de la dimension *c* des mailles des *n*-alcanoates de pipérazinium avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne aliphatique (Brisse & Sangin, 1982). La Fig. 4 permet aussi d'apprécier l'emboîtement en peigne des anions *n*-dodécanoates. Le bout carboxylique de l'anion se trouve au voisinage de l'ion pipérazinium, ces deux unités structurales étant liées entre elles par l'intermédiaire de ponts-hydrogène. Chaque ion pipérazinium est ainsi associé à quatre groupes dodécanoates différents. L'ensemble des groupes carboxyliques est quasiment coplanaire et ce plan contient aussi les atomes d'hydrogène de l'ion pipérazinium. Les caractéristiques géométriques de ces ponts-hydrogène sont présentées Fig. 5.

Les auteurs tiennent à remercier le Conseil National de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie Canada pour le soutien financier apporté à ce travail.

### Références

- ABRAHAMSON, S. & WESTERDAHL, A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 404–409.  
 AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1973). Accession Nos. 133–147 dans *J. Appl. Cryst.* **6**, 309–346.  
 BRISSE, F. & SANGIN, J. P. (1982). *J. Appl. Cryst.* A paraître.

- BUCOURT, R. & HAINAUT, D. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 1366–1378.
- BUNN, C. W. (1939). *Trans. Faraday Soc.* **35**, 482–491.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- DAVIS, M. & HASSEL, O. (1963). *Acta Chem. Scand.* **17**, 1181.
- FULLER, C. S. & ERICKSON, C. L. (1937). *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 344–351.
- FULLER, C. S. & FROSCHE, C. J. (1939). *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2575–2580.
- GOTO, M. & ASADA, E. (1978). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 70–74.
- HITCHCOCK, P. B., MASON, R., THOMAS, K. M. & SHIPLEY, G. G. (1974). *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **71**, 3036–3040.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KANAMOTO, T., TANAKA, K. & NAGAI, H. (1971). *J. Polym. Sci. Part A*, **2** (9), 2043–2060.
- KASHINO, S., SASAKI, M. & HAISA, M. (1973). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 1375–1379.
- LARSSON, K. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 741–748.
- LARSSON, K. (1964). *Ark. Kemi*, **23**, 1–15.
- LOMER, T. R. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 984–988.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- POLLARD, C. B., ADELSON, D. E. & BAIN, J. P. (1934). *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1759–1760.
- RÉRAT, C. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 459–468.
- SCHWARZENBACH, D. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**, 4134–4140.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- SWAN, P. R. (1962). *J. Polym. Sci.* **56**, 403–407.
- TURNER-JONES, A. & BUNN, C. W. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 105–113.
- VAND, V., MORLEY, W. N. & LOMER, T. R. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 324–329.
- VANIER, M. & BRISSE, F. (1982). *Acta Cryst.* A paraître.
- YOKOSEKI, A. & KUSHITSU, K. (1971). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 2352–2355.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 221–225

## The Structure of *tert*-Butoxycarbonyl-L-prolyl-L-alanyl-glycinamide

BY TADAO KOJIMA, ISAO TANAKA AND TAMAICHI ASHIDA

*Department of Applied Chemistry, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464, Japan*

(Received 1 April 1981; accepted 8 June 1981)

### Abstract

The crystal structure of the title compound,  $C_{15}H_{26}N_4O_5$ ,  $M_r = 342.45$ , has been determined by the X-ray method. The space group is  $P2_12_12_1$ , with  $a = 10.078$  (1),  $b = 19.246$  (1),  $c = 9.272$  (1) Å,  $Z = 4$ ,  $D_m = 1.25$ ,  $D_c = 1.27$  Mg m $^{-3}$ , m.p. = 494–495 K. The final  $R$  value was 0.056 for 2009 reflections with  $2\theta \leq 150^\circ$ . The main chain of this peptide is folded at the Ala-Gly site into the  $\beta$ -turn type (I), in contrast to an extended form of the similar sequential peptide pentylloxycarbonyl(Poc)-Pro-Ala-Gly-OH. The structure of this peptide has revealed that the widening of the  $NC^{\alpha}C'$  angle of the second residue of the  $\beta$ -turn type (I) is highly significant for any kind of residue.

### Introduction

X-ray studies have shown that the linear oligopeptides having the -Pro- $X$ -Gly- sequence ( $X$ : any amino

acid residue) usually take one of the three conformations  $\beta$ -sheet,  $\beta$ -turn and polypyrrolone (II)-type helix. *tert*-Butoxycarbonyl(Boc)-Pro-Pro-Gly-OH (Hudson, Shaw, Schurr & Jensen, 1972) has a polypyrrolone (II)-type helix. Several peptides having the -Pro-Leu-Gly- sequence (Ashida, Tanaka, Shimonishi & Kakudo, 1977) and Boc-Pro-Pro-Gly-NH $_2$  (Tanaka, Ashida, Shimonishi & Kakudo, 1979) are folded into the typical  $\beta$ -turn of type (I). Boc-Pro-Ile-Gly-OH (Yamada, Tanaka & Ashida, 1980) and Boc-Pro-Val-Gly-OH (Tanaka & Ashida, 1980), both with a branched side chain at the C $^{\beta}$  atom, and Poc-Pro-Ala-Gly-OH (Yamada, Tanaka & Ashida, 1981) have the extended conformation of the antiparallel  $\beta$ -sheet type. However, the last one, Poc-Pro-Ala-Gly-OH, may sometimes take a  $\beta$ -turn conformation, since the alanyl residue has only a single methyl group as a side chain.

In this study, therefore, Boc-Pro-Ala-Gly-NH $_2$ , modified at the C-terminal end of Boc-Pro-Ala-Gly-OH, was prepared and its structure was investigated by the