

Etude des Composés à Chaînes Aliphatiques.

4. Structure du Bis(*n*-décanoate) de Pipérazinium, $C_4H_{12}N_2^{2+} \cdot 2C_{10}H_{19}O_2^-$

PAR JEAN-PIERRE SANGIN ET FRANÇOIS BRISSE

Département de Chimie, Université de Montréal, CP 6210, Succ. A, Montréal, Québec, Canada H3C 3V1

(Reçu le 12 août 1983, accepté le 29 juin 1984)

Abstract. $M_r = 430.68$, m.p. 369 K, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 5.687$ (12), $b = 7.450$ (5), $c = 16.208$ (17) Å, $\alpha = 93.09$ (7), $\beta = 97.01$ (14), $\gamma = 98.20$ (12)°, $V = 672.8$ Å³, $Z = 1$, $D_m = 1.05$, $D_x = 1.063$ Mg m⁻³, $Cu K\alpha$, $\lambda = 1.54178$ Å, $\mu = 0.528$ mm⁻¹, $F(000) = 240$, $T = 293$ K, final $R = 0.074$ for 1401 observed reflections. The structure consists of a piperazinium cation in the chair conformation hydrogen bonded to two *n*-decanoate anions. The anions do not have the fully extended conformation since a torsion angle of 82.3 (7)° is observed around the C(3)–C(4) bond. The dihedral angle between the carboxylic plane and the C(1) to C(4) plane is 17.3 (5)°. The rest of the aliphatic chain, from C(3) to C(10), is nearly planar. This conformation is characteristic of anions with an even number of C atoms.

Introduction. Dans le but de compléter les études des structures cristallines adoptées par les *n*-alcanoates de pipérazinium en fonction de la parité du nombre d'atomes de carbone de l'anion, nous rapportons ici la structure du *n*-décanoate de pipérazinium. Ce travail fut entrepris pour essayer de trouver une explication structurale au fait que les *n*-alcanoates de pipérazinium ayant un anion à nombre pair de C ont des points de fusion relativement plus élevés que ceux de leurs homologues avec un nombre impair de C (Brisse, Denault & Sangin, 1982).

Partie expérimentale. La synthèse du bis(*n*-décanoate) de pipérazinium est semblable à celle décrite pour le bis(*n*-heptanoate) de pipérazinium (Sangin & Brisse, 1984). Recristallisation dans le propanol-2. Densité par flottation dans des solutions de ZnCl₂. Plaquettes incolores 0,06 × 0,17 × 0,60 mm. Diffractomètre Nonius CAD-4, radiation du cuivre, monochromateur de graphite. Paramètres affinés à l'aide de 20 réflexions avec $12 < 2\theta < 30^\circ$. Orientation vérifiée toutes les 100 mesures, vérification de la stabilité des intensités de trois réflexions de référence toutes les heures, décroissance de l'ordre de 8%. 2444 réflexions mesurées (hkl , $hk\bar{l}$, $h\bar{k}l$, $h\bar{k}\bar{l}$), $2\theta_M \leq 140,0^\circ$, 1401 réflexions avec $I \geq 1,90\sigma(I)$, 1043 réflexions non observées. Pas de correction d'absorption. Méthodes directes. Affinement (basé sur F) par moindres-carrés par matrice entière, anisotrope pour O, N et C, isotrope pour H (trouvés

Tableau 1. Coordonnées atomiques fractionnaires ($\times 10^4$) et U_{eq} (Å² $\times 10^4$) avec leurs écarts-type

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
O(1)	3328 (4)	4542 (4)	6030 (2)	621 (11)
O(2)	77 (4)	2585 (4)	5588 (2)	623 (11)
N(1)	5281 (5)	1835 (4)	5358 (2)	459 (11)
C(1P)	4323 (7)	1366 (5)	4462 (3)	498 (14)
C(2P)	4718 (7)	293 (5)	5853 (2)	518 (15)
C(1)	1155 (6)	4003 (5)	6017 (3)	530 (15)
C(2)	-248 (8)	4979 (7)	6581 (4)	959 (24)
C(3)	726 (9)	6816 (8)	6932 (3)	878 (23)
C(4)	-838 (9)	7628 (8)	7512 (3)	866 (23)
C(5)	-507 (9)	7048 (8)	8395 (3)	845 (23)
C(6)	-2156 (9)	7801 (7)	8960 (3)	785 (21)
C(7)	-1776 (10)	7223 (7)	9841 (3)	834 (23)
C(8)	-3435 (10)	7886 (7)	10409 (3)	828 (23)
C(9)	-3042 (11)	7236 (9)	11281 (3)	988 (27)
C(10)	-4662 (12)	7889 (9)	11862 (4)	1130 (32)

par série de Fourier différence). R final = 0,074, $w = 1$, valeur moyenne du rapport $(\Delta/\sigma) = 0,30$, $S = 2,86$, fluctuations extrêmes de la synthèse de Fourier différence finale $-0,33$, $+0,52$ e Å⁻³. Les facteurs de diffusion et les programmes utilisés sont listés dans Sangin & Brisse (1984).*

Discussion. Les coordonnées atomiques finales sont données dans le Tableau 1. La structure est constituée de cations pipérazinium $C_4H_{12}N_2^{2+}$ et d'anions *n*-décanoates, $CH_3-(CH_2)_8-COO^-$.

L'ion alcanoate

Les distances interatomiques et les angles de valence de l'ion *n*-décanoate sont rassemblées sur la Fig. 1. Les erreurs estimées sur les longueurs de liaisons et les angles varient de 0,004 à 0,007 Å et de 0,2 à 0,4° respectivement. Pour les distances C–H, les erreurs estimées sont de l'ordre de 0,05 Å. Les distances C(sp^3)–C(sp^3) ont une moyenne de 1,509 Å. Cette valeur assez courte est comparable à celle observée dans le cas du *n*-dodécanoate de

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées atomiques des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39581: 13 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.

pipérazinium (Brisse & Sangin, 1982). Il faut remarquer que la liaison C(2)–C(3) qui est ici particulièrement courte, 1,453 (4) Å, l'était aussi pour le *n*-dodécanoate. Les distances C–H ont une moyenne de 1,03 Å. Il faut noter que les valeurs extrêmes C(2)–H(21) = 0,86 (4) et C(4)–H(41) = 1,14 (5) Å, étaient aussi la plus courte et la plus longue pour le *n*-dodécanoate. Les angles de valence C(sp³)–C(sp³)–C(sp³), qui varient de 113,0 (3) à 114,5 (4)° avec une moyenne de 113,8°, sont significativement plus ouverts que l'angle tétraédrique de 109,45°. L'avance par CH₂ dans la direction de la chaîne aliphatique est de 2,538 (4) Å. Cette valeur se compare très bien à celle calculée pour le *n*-dodécanoate de pipérazinium (2,560 Å) et de la valeur rapportée par Swan (1962) pour le poly(éthylène), qui est de 2,547 Å.

Conformation de la chaîne aliphatique

Les angles de torsion le long de la chaîne aliphatique sont comparés dans le Tableau 2 à ceux observés par Pattabhi & Craven (1979) pour le décanoate de cholestéryle et par Lewis & Lomer (1969) pour le caprate de potassium. On constate en général une inclinaison de 18° du groupe carboxylate par rapport au plan des atomes de la chaîne méthylénique, excepté pour le caprate de K où l'anion caprate (*n*-décanoate)

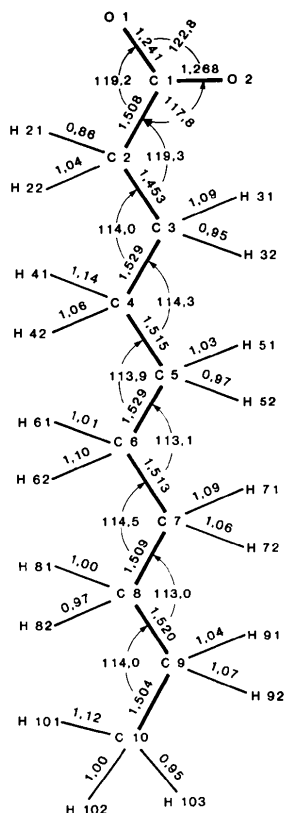


Fig. 1. Distances (Å) et angles (°) de l'ion *n*-décanoate.

Tableau 2. Comparaison des angles de torsion (°) du *n*-décanoate de pipérazinium à ceux du décanoate de cholestéryle et du caprate de potassium et la géométrie de l'ion pipérazinium

	1	2	3
O(1)–C(1)–C(2)–C(3)	18,7 (8)	–8	–18
O(2)–C(1)–C(2)–C(3)	–165,8 (5)	166	171
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–178,3 (5)	–176	–174
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	82,2 (7)	178	–175
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	–177,5 (5)	–176	–175
C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	–179,3 (5)	–167	163
C(5)–C(6)–C(7)–C(8)	–177,9 (5)	–170	164
C(6)–C(7)–C(8)–C(9)	178,5 (6)	179	90
C(7)–C(8)–C(9)–C(10)	179,6 (6)	–172	174
N(1P)–C(1P)	1,492 (5) Å	C(1P)–N(1P)–C(2P)	110,8 (3)°
N(1P)–C(2P)	1,457 (5)	N(1P)–C(2P)–C(1P')	118,8 (3)
C(1P)–C(2P')	1,510 (5)	N(1P)–C(1P)–C(2P')	109,8 (3)
		N(1P)–C(1P)–C(2P')–N(1P')	56,5 (5)°
		C(1P)–C(2P')–N(1P')–C(1P')	–57,1 (5)
		C(2P)–N(1P)–C(1P)–C(2P')	–56,0 (5)

Références: (1) Ce travail; (2) Pattabhi & Craven (1979); (3) Lewis & Lomer (1969).

est entièrement plan. Tout comme cela avait été rapporté dans le cas du *n*-dodécanoate de pipérazinium on remarque ici aussi une torsion de 82,2 (7)° autour de la liaison C(3)–C(4) alors que les chaînes analogues dans le décanoate de cholestéryle et du caprate de K sont dans une conformation étirée. Cette torsion de la chaîne autour de C(3)–C(4) est un effet à associer aux distances C(2)–C(3) et C(2)–H(21) anormalement courtes et C(4)–H(41) anormalement longue ainsi qu'à la valeur particulièrement élevée, 119,3 (3)°, de l'angle C(1)–C(2)–C(3). Ces particularités se rencontrent seulement pour les deux sels de pipérazinium dont les anions ont un nombre pair d'atomes de C. Dans le cas du *n*-heptanoate de pipérazinium, dont l'anion possède un nombre impair d'atomes de C, la chaîne *n*-alcanoate a une conformation complètement étirée et toutes les distances et angles mentionnés ci-dessus sont normaux (Sangin & Brisse, 1984).

L'ion pipérazinium

La numérotation des atomes est celle donnée par Brisse & Sangin (1982). Les cations pipérazinium sont dans une conformation chaise tout à fait normale. Ils sont situés sur des centres de symétrie de la maille en ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). Les distances, angles et angles de torsion des cations (Tableau 2) sont comparables aux valeurs récemment compilées (Vanier & Brisse, 1982).

Cohésion moléculaire

Comme dans le cas du *n*-dodécanoate de pipérazinium, la partie de la chaîne de l'anion de C(4) jusqu'au bout est alignée avec *c* (Fig. 2). Chaque cation forme quatre ponts-hydrogène avec quatre anions voisins distincts. Les caractéristiques de ces ponts-hydrogène sont les suivantes: N(1)···O(1) = 2,680 (4), N(1)–H(N2) = 1,08 (6), H(N2)···O(1) = 1,63 (6) Å,

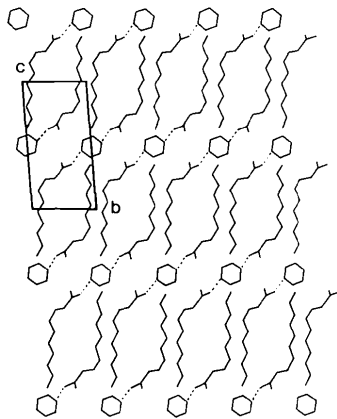


Fig. 2. Organisation des unités structurales en projection sur le plan yz .

$N(1)-H(N2)\cdots O(1) = 164 (2)^\circ$ et $N(1)\cdots O(2) = 2,681 (4)$, $N(1)-H(N1) = 0,98 (4)$, $H(N1)\cdots O(2) = 1,72 (4) \text{ \AA}$, $N(1)-H(N1)\cdots O(2) = 168 (2)^\circ$.

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

Références

- BRISSE, F., DENAULT, J. & SANGIN, J.-P. (1982). *J. Appl. Cryst.* **15**, 279–281.
 BRISSE, F. & SANGIN, J.-P. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 215–221.
 LEWIS, E. L. V. & LOMER, T. R. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 702–710.
 PATTABHI, V. & CRAVEN, B. M. (1979). *J. Lipid Res.* **20**, 753–759.
 SANGIN, J.-P. & BRISSE, F. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 2091–2093.
 SWAN, P. R. (1962). *J. Polym. Sci.* **56**, 403–407.
 VANIER, M. & BRISSE, F. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 3060–3063.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 2096–2098

Structure of 1,2,3-Propanetriol Trinitrate (β Modification), $C_3H_5N_3O_9$

By A. A. ESPENBETOV, M. YU. ANTIPIN AND YU. T. STRUCHKOV

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, USSR Academy of Sciences, 28 Vavilov Street, Moscow 117312, USSR

AND V. A. PHILIPPOV, V. G. TSIREL'SON, R. P. OZEROV AND B. S. SVETLOV

Mendeleev Institute of Chemical Technology, 9 Miusskaja Square, Moscow 125820, USSR

(Received 5 March 1984; accepted 8 August 1984)

Abstract. $M_r = 227.63$, orthorhombic, $Pna2_1$, $a = 8.900 (2)$, $b = 13.608 (3)$, $c = 6.762 (2) \text{ \AA}$, $V = 819.0 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.846 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu = 2.043 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 464$, $T = 153 (3) \text{ K}$, final $R = 0.026$ for 783 observed reflections. Bond lengths and angles are similar to those found by the microwave spectroscopic investigation of methyl nitrate in the gas phase and in some organic polynitrates in the solid state.

Introduction. The influence of nitrate groups, linked to C atoms, on the configuration of polynitrates has been studied for the stable β modification of 1,2,3-propanetriol trinitrate (PTTN) by X-ray analysis. It is also of great interest to compare the structural data with the results of a microwave-spectroscopy study of methyl nitrate (MN) in the gas phase (Cox & Waring, 1971; Dixon & Wilson, 1961).

Experimental. A suitable single crystal $0.3 \times 0.5 \times 0.4 \text{ mm}$ was grown from a supercooled ether solution. Syntex $P2_1$ automatic diffractometer equipped with a

low-temperature device [crystal in a stream of gaseous nitrogen cooled to $153 (3) \text{ K}$]. Space group $Pna2_1$, unambiguously determined from systematic absences ($0kl$, $k+l = 2n+1$; $h0l$, $h = 2n+1$). Unit-cell dimensions calculated by least-squares technique using 24 accurately centered reflections ($20 < \theta < 22^\circ$). Intensity data collected in the range $h = 0-10$, $k = 0-18$, $l = 0-8$ with graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation and $\theta-2\theta$ scan; $\theta_{\max} = 30^\circ$; 863 independent reflections, 783 observed [$I \geq 2\sigma(I)$]. Three standard reflections monitored after every 97 reflections, no significant variation. Lorentz and polarization corrections applied, but no absorption correction. Structure solved by direct methods (*MULTAN*, Germain, Main & Woolfson, 1971) and refined by full-matrix least squares with anisotropic temperature factors for non-H atoms and isotropic temperature factors for H atoms which were located in a difference Fourier map in the expected positions (156 parameters refined). Final $R = 0.026$; $\sum w||F_o| - |F_c||^2$ minimized, where $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$; $R_w = 0.032$, $S = 2.44$. Atomic scattering factors from *International Tables for*