

que (17,77 → 17,71 Å) et essentiellement liée au renforcement de la cohésion dans cette direction.

Désordre conformationnel

Les résultats obtenus sur le complexe racémique-actif confirment le mécanisme décrit dans la structure du (±)-Cr(en)₃(SCN)₃·0,75H₂O (Brouty *et al.*, 1977a,b) pour mettre en évidence la corrélation qui existe entre le désordre conformationnel et la force des interactions par liaisons hydrogène. Si l'on compare la forme *lel* du ligand désordonné du (-)-[Cr(en)₃]³⁺ au ligand équivalent 100% *lel* du (+)-[Co(en)₃]³⁺, il apparaît que les liaisons hydrogène sont plus fortes sur le complexe non désordonné. Par ailleurs, comme pour le ligand désordonné du composé racémique, la conformation *ob* (Tableau 8) est favorisée à 293 K par les liaisons N(51)···S(11), N(41)···OX(12) et la conformation *lel* par les liaisons N(41)···NS(32), N(51)···NS(21). A 133 K, les liaisons N(51)—H2(N51L)···S(11) et N(41)—H2(N41L)···OX(12) sont renforcées, favorisant cette fois-ci la forme *lel* et la disparition du

désordre conformationnel. Ceci vient confirmer le rôle déterminant des molécules d'eau, dans les phénomènes de désordre conformationnel observés dans les complexes (±)-Cr(en)₃(SCN)₃·0,75H₂O et [(+)-Co(en)₃(-)-Cr(en)₃](SCN)₆·1 (ou 2)H₂O.

Nous remercions M B. Bachet pour sa contribution efficace apportée lors des mesures diffractométriques.

Références

- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1975). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **98**, 218–222.
 BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1977a). *Acta Cryst.* **B33**, 1913–1920.
 BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1977b). *Acta Cryst.* **B33**, 1920–1926.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 IUPAC (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 1–5.
 RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1362–1373.
 WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 194–198.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2572–2578

Structure Cristalline du Tétraphénylborate de Tributylammonium Monohydraté: un Exemple d'Interaction H—π

PAR A. AUBRY ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie—Cristallographie, Equipe de recherche associée au CNRS n° 162, Université de Nancy I, Faculté des Sciences, Centre de 2ème Cycle, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex, France

ET E. MORENO-GONZALEZ ET M. MARRAUD

Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Equipe de recherche associée au CNRS n° 23, ENSIC, 1 rue Grandville, 54000 Nancy Cédex, France

(Reçu le 4 février 1977, accepté le 14 février 1977)

The crystal structure of tributylammonium tetraphenylborate monohydrate has been solved by *MULTAN*. The crystals are monoclinic, space group *P2₁/n*, with four molecules in a cell with lattice constants: $a = 17.82 \pm 0.03$, $b = 18.78 \pm 0.03$, $c = 10.24 \pm 0.02$ Å, $\beta = 110.54 \pm 0.10^\circ$. Least-squares refinements with anisotropic temperature factors give a final *R* value of 0.063. The interaction between the ammonium site and the anion is ensured by means of the water molecule, according to the scheme $N^+ - H \cdots H \begin{cases} \cdots H \cdots \pi \\ \cdots H \cdots \pi \end{cases}$. Both *W*—H bonds are directed towards the π electron orbitals with distances of 2.32 and 2.27 Å between the water hydrogen atom and the aromatic rings.

Introduction

Dans les études en solution, on néglige généralement les interactions entre les cations et l'anion

tétraphénylborate, B(C₆H₅)₄, car la charge électrique négative très délocalisée est répartie sur quatre noyaux aromatiques. Lorsqu'il est associé à un cation tributylammonium, certains auteurs pensent qu'il est suffisam-

ment volumineux et inerte pour que le cation ammonium puisse être considéré comme libre de toute contrainte (Nakanishi, Goto & Ohashi, 1957; Nuttal, Sharp & Waddington, 1960).

Afin de vérifier cette dernière hypothèse, nous avons déterminé la structure cristalline du tétraphénylborate de tributylammonium qui cristallise avec une molécule d'eau.

Détermination de la structure cristalline

Le tétraphénylborate de tributylammonium a été préparé par échange ionique en milieu aqueux entre le tétraphénylborate de sodium et le chlorhydrate de tributylammonium. Après séchage à 140° sous vide, le produit a été recristallisé dans un mélange éthanol-acétate d'éthyle.

Le composé cristallise avec une molécule d'eau dans le système monoclinique avec les constantes réticulaires: $a = 17,82 \pm 0,03$, $b = 18,78 \pm 0,03$, $c = 10,24 \pm 0,02$ Å, $\beta = 110,54 \pm 0,10^\circ$, $V = 3209$ Å³. Pour une densité calculée $d_c = 1,08$ g cm⁻³, le nombre de molécules par maille est $Z = 4$. L'absence systématique de réflexions de type $h0l$ avec $h + l$ impair et $0k0$ avec k impair conduit au groupe spatial $P2_1/n$.

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD-3 en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Sur les 4492 réflexions enregistrées dans le domaine angulaire de Bragg compris entre $\theta = 3,5^\circ$ et $\theta = 57^\circ$, 3484 réflexions indépendantes, satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,20$, ont été conservées pour résoudre la structure. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée.

Les phases des 400 facteurs de structure normalisés les plus grands ont été déterminées à l'aide de *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970). Des sections de la densité électronique, utilisant les facteurs de structure normalisés comme coefficients des séries de Fourier, ont fait apparaître l'ensemble de la molécule.

L'affinement par une méthode de moindres carrés avec matrice complète des équations normales (Busing, Martin & Levy, 1962) appliqué aux coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un coefficient d'agitation thermique individuel et isotrope conduit à $R = 0,16$. Des sections de la différence de la densité électronique ont permis de localiser la totalité des atomes d'hydrogène. Nous avons alors inclus dans l'affinement leurs coordonnées fractionnaires en leur affectant un coefficient d'agitation thermique isotrope

Tableau 1. Coordonnées atomiques fractionnaires et écarts-type ($\times 10^3$ pour les atomes d'hydrogène et $\times 10^4$ pour les autres atomes)

	x	y	z		x	y	z		x	y	z
C(1)	316 (2)	8424 (2)	3718 (3)	C(31)	-3135 (2)	9573 (2)	3523 (4)	H(C22)	383 (2)	910 (2)	388 (3)
C(2)	284 (2)	9166 (2)	3674 (3)	C(32)	-4008 (3)	9492 (2)	3372 (4)	H(C23)	386 (2)	844 (2)	587 (3)
C(3)	-424 (2)	9545 (2)	3136 (3)	C(33)	-2143 (2)	8373 (2)	7640 (4)	H(C24)	274 (2)	791 (2)	613 (3)
C(4)	-1149 (2)	9197 (2)	2613 (3)	C(34)	-1450 (3)	8357 (2)	8980 (4)	H(C25)	-242 (2)	722 (1)	608 (3)
C(5)	-1152 (2)	8470 (2)	2637 (3)	C(35)	-818 (3)	8905 (3)	9253 (4)	H'(C25)	-146 (2)	727 (2)	728 (3)
C(6)	-432 (2)	8093 (2)	3173 (3)	C(36)	-1137 (4)	9666 (3)	9094 (6)	H(C26)	-102 (2)	746 (2)	522 (3)
C(7)	1105 (2)	7171 (2)	3939 (3)	N	-1951 (1)	8203 (1)	6346 (2)	H'(C26)	-198 (2)	727 (2)	426 (3)
C(8)	748 (2)	7006 (2)	2537 (4)	B	1136 (2)	7984 (2)	4528 (3)	H(C27)	-177 (2)	611 (2)	546 (3)
C(9)	727 (2)	6314 (2)	2012 (4)	W	-574 (1)	8830 (1)	6107 (2)	H'(C27)	-70 (2)	638 (2)	631 (3)
C(10)	1093 (3)	5771 (2)	2894 (6)					H(C28)	-63 (2)	566 (2)	506 (4)
C(11)	1474 (2)	5909 (2)	4276 (6)	H(N)	-146 (2)	841 (1)	640 (2)	H'(C28)	-56 (2)	630 (2)	422 (4)
C(12)	1484 (2)	6594 (2)	4802 (3)	H(W)	-62 (2)	901 (1)	528 (3)	H''(C28)	-141 (2)	613 (2)	339 (4)
C(13)	1194 (2)	8023 (2)	6160 (3)	H'(W)	-12 (2)	856 (1)	643 (3)	H(C29)	-311 (2)	828 (2)	518 (3)
C(14)	1531 (2)	8605 (2)	7017 (3)	H(C2)	77 (2)	942 (1)	401 (3)	H'(C29)	-248 (2)	821 (2)	419 (3)
C(15)	1495 (2)	8701 (2)	8346 (4)	H(C3)	-37 (2)	1007 (2)	305 (3)	H(C30)	-200 (2)	944 (2)	505 (3)
C(16)	1096 (3)	8209 (3)	8865 (4)	H(C4)	-167 (2)	952 (1)	221 (3)	H'(C30)	-271 (2)	947 (2)	565 (3)
C(17)	746 (2)	7633 (2)	8056 (4)	H(C5)	-167 (2)	822 (1)	227 (3)	H(C31)	-304 (2)	929 (2)	281 (3)
C(18)	803 (2)	7536 (2)	6734 (3)	H(C6)	-41 (1)	758 (1)	310 (2)	H'(C31)	-301 (2)	1011 (2)	341 (3)
C(19)	1938 (2)	8346 (1)	4335 (3)	H(C8)	52 (2)	741 (2)	191 (3)	H(C32)	-385 (3)	937 (2)	284 (4)
C(20)	1913 (2)	8734 (2)	3173 (3)	H(C9)	47 (2)	629 (2)	90 (3)	H'(C32)	-422 (2)	965 (2)	417 (4)
C(21)	2603 (2)	9010 (2)	3009 (4)	H(C10)	115 (2)	527 (2)	244 (3)	H''(C32)	-436 (2)	975 (2)	261 (4)
C(22)	3342 (2)	8900 (2)	4013 (5)	H(C11)	182 (2)	554 (2)	491 (3)	H(C33)	-259 (2)	799 (2)	749 (3)
C(23)	3381 (2)	8509 (2)	5152 (4)	H(C12)	174 (2)	671 (1)	591 (3)	H'(C33)	-230 (2)	889 (2)	744 (3)
C(24)	2699 (2)	8241 (2)	5324 (3)	H(C14)	178 (2)	891 (1)	671 (3)	H(C34)	-100 (2)	800 (2)	910 (3)
C(25)	-1838 (2)	7410 (2)	6292 (3)	H(C15)	182 (2)	920 (2)	882 (3)	H'(C34)	-175 (2)	844 (2)	956 (4)
C(26)	-1497 (2)	7153 (2)	5234 (3)	H(C16)	99 (2)	828 (2)	986 (3)	H(C35)	-48 (2)	877 (2)	867 (4)
C(27)	-1248 (2)	6387 (2)	5442 (4)	H(C17)	45 (2)	728 (2)	840 (3)	H'(C35)	-33 (2)	882 (2)	1036 (4)
C(28)	-946 (2)	6076 (2)	4389 (4)	H(C18)	59 (2)	710 (1)	621 (3)	H(C36)	-158 (3)	969 (2)	917 (5)
C(29)	-2582 (2)	8483 (2)	5052 (4)	H(C20)	143 (2)	885 (1)	248 (3)	H'(C36)	-35 (3)	945 (2)	958 (5)
C(30)	-2569 (2)	9279 (2)	4902 (4)	H(C21)	254 (2)	927 (2)	212 (3)	H''(C36)	-90 (3)	952 (3)	864 (5)

égal à celui de l'atome auquel ils sont liés. R final est 0,063 en tenant compte de l'anisotropie d'agitation thermique des atomes autres que ceux d'hydrogène.* Le Tableau 1 donne les coordonnées fractionnaires de chaque atome et leurs écarts-type.

* 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 32524; 34 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Description de la structure

La Fig. 1 montre une vue stéréoscopique de la molécule (Johnson, 1965). Les Tableaux 2 et 3 donnent respectivement les distances interatomiques et les angles valentiels ainsi que leurs écarts-type. Les valeurs des angles incluant les atomes d'hydrogène n'ont pas été insérées dans le Tableau 3 car leurs valeurs n'appellent pas de remarque particulière.

Conformation du cation tributylammonium

Les liaisons des chaînes butyliques ont des longueurs

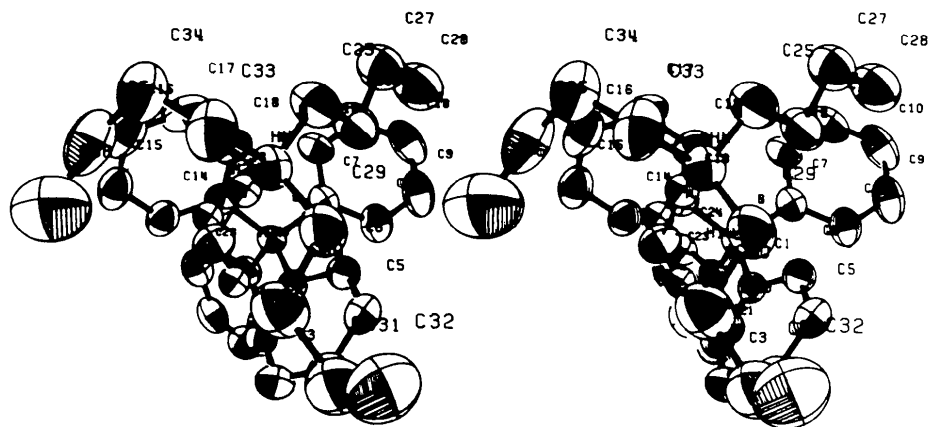


Fig. 1. Vue stéréoscopique de la molécule.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

B—C(1)	1,630 (4)	N—C(33)	1,515 (5)	N—H(N)	0,94 (3)
B—C(7)	1,635 (5)	C(25)—C(26)	1,496 (6)	C(25)—H'(C25)	1,05 (3)
B—C(13)	1,639 (5)	C(26)—C(27)	1,498 (5)	C(25)—H''(C25)	1,04 (3)
B—C(19)	1,656 (5)	C(27)—C(28)	1,483 (6)	C(26)—H(C26)	1,03 (3)
C(1)—C(2)	1,394 (4)	C(29)—C(30)	1,504 (5)	C(26)—H'(C26)	1,09 (3)
C(1)—C(6)	1,398 (4)	C(30)—C(31)	1,522 (5)	C(27)—H(C27)	1,07 (3)
C(2)—C(3)	1,384 (5)	C(31)—C(32)	1,516 (7)	C(27)—H'(C27)	1,07 (3)
C(3)—C(4)	1,379 (5)	C(33)—C(34)	1,490 (5)	C(28)—H(C28)	1,06 (4)
C(4)—C(5)	1,365 (5)	C(34)—C(35)	1,477 (7)	C(28)—H'(C28)	0,88 (4)
C(5)—C(6)	1,398 (4)	C(35)—C(36)	1,526 (8)	C(28)—H''(C28)	1,07 (3)
C(7)—C(8)	1,386 (5)	C(2)—H(C2)	0,94 (3)	C(29)—H(C29)	1,06 (4)
C(7)—C(12)	1,412 (4)	C(3)—H(C3)	0,99 (3)	C(29)—H'(C29)	1,09 (4)
C(8)—C(9)	1,401 (6)	C(4)—H(C4)	1,06 (3)	C(30)—H(C30)	1,02 (4)
C(9)—C(10)	1,367 (6)	C(5)—H(C5)	0,99 (3)	C(30)—H'(C30)	0,95 (4)
C(10)—C(11)	1,363 (7)	C(6)—H(C6)	0,96 (3)	C(31)—H(C31)	0,97 (4)
C(11)—C(12)	1,392 (5)	C(8)—H(C8)	0,98 (3)	C(31)—H'(C31)	1,05 (4)
C(13)—C(14)	1,399 (4)	C(9)—H(C9)	1,07 (3)	C(32)—H(C32)	0,73 (5)
C(13)—C(18)	1,398 (5)	C(10)—H(C10)	1,07 (3)	C(32)—H'(C32)	1,06 (4)
C(14)—C(15)	1,397 (6)	C(11)—H(C11)	1,01 (3)	C(32)—H''(C32)	0,94 (3)
C(15)—C(16)	1,381 (7)	C(12)—H(C12)	1,08 (3)	C(33)—H(C33)	1,04 (3)
C(16)—C(17)	1,373 (6)	C(14)—H(C14)	0,85 (3)	C(33)—H'(C33)	1,02 (3)
C(17)—C(18)	1,404 (6)	C(15)—H(C15)	1,12 (3)	C(34)—H(C34)	1,02 (4)
C(19)—C(20)	1,383 (5)	C(16)—H(C16)	1,11 (4)	C(34)—H'(C34)	0,94 (4)
C(19)—C(24)	1,392 (4)	C(17)—H(C17)	0,99 (3)	C(35)—H(C35)	1,03 (4)
C(20)—C(21)	1,398 (6)	C(18)—H(C18)	0,97 (3)	C(35)—H'(C35)	1,17 (3)
C(21)—C(22)	1,371 (5)	C(20)—H(C20)	0,92 (2)	C(36)—H(C36)	0,82 (5)
C(22)—C(23)	1,360 (6)	C(21)—H(C21)	1,01 (3)	C(36)—H'(C36)	1,12 (6)
C(23)—C(24)	1,382 (6)	C(22)—H(C22)	1,00 (3)	C(36)—H''(C36)	0,78 (6)
N—C(25)	1,506 (4)	C(23)—H(C23)	0,93 (3)	W—H(W)	0,88 (3)
N—C(29)	1,500 (4)	C(24)—H(C24)	1,01 (3)	W—H'(W)	0,90 (3)

Tableau 3. Angles valentiels (°)

C(1)–B–C(7)	112,2 (2)	C(13)–C(14)–C(15)	123,7 (3)
C(1)–B–C(13)	102,7 (3)	C(14)–C(15)–C(16)	119,6 (3)
C(1)–B–C(19)	112,8 (2)	C(15)–C(16)–C(17)	118,8 (4)
C(7)–B–C(13)	113,6 (3)	C(16)–C(17)–C(18)	120,8 (4)
C(7)–B–C(19)	105,0 (3)	C(17)–C(18)–C(13)	122,4 (3)
C(13)–B–C(19)	110,8 (2)	B–C(19)–C(20)	123,4 (2)
B–C(1)–C(2)	122,8 (2)	B–C(19)–C(24)	121,1 (3)
B–C(1)–C(6)	122,5 (3)	C(24)–C(19)–C(20)	115,4 (3)
C(2)–C(1)–C(6)	114,2 (3)	C(19)–C(20)–C(21)	122,3 (3)
C(1)–C(2)–C(3)	123,3 (3)	C(20)–C(21)–C(22)	120,5 (4)
C(2)–C(3)–C(4)	120,7 (3)	C(21)–C(22)–C(23)	118,1 (4)
C(3)–C(4)–C(5)	118,4 (3)	C(22)–C(23)–C(24)	121,5 (3)
C(4)–C(5)–C(6)	120,3 (3)	C(23)–C(24)–C(19)	122,1 (3)
C(5)–C(6)–C(1)	123,1 (3)	C(25)–N–C(29)	112,5 (2)
B–C(7)–C(8)	122,4 (3)	C(25)–N–C(33)	108,3 (3)
B–C(7)–C(12)	122,6 (3)	C(29)–N–C(33)	111,7 (3)
C(12)–C(7)–C(8)	114,9 (3)	N–C(25)–C(26)	116,1 (3)
C(7)–C(8)–C(9)	123,1 (3)	C(25)–C(26)–C(27)	112,6 (3)
C(8)–C(9)–C(10)	119,8 (4)	C(26)–C(27)–C(28)	116,1 (3)
C(9)–C(10)–C(11)	119,4 (4)	N–C(29)–C(30)	113,8 (3)
C(10)–C(11)–C(12)	120,8 (4)	C(29)–C(30)–C(31)	115,2 (3)
C(11)–C(12)–C(7)	121,9 (3)	C(30)–C(31)–C(32)	112,4 (4)
B–C(13)–C(14)	122,3 (3)	N–C(33)–C(34)	115,7 (4)
B–C(13)–C(18)	122,6 (3)	C(33)–C(34)–C(35)	119,4 (4)
C(14)–C(13)–C(18)	114,6 (3)	C(34)–C(35)–C(36)	113,7 (4)
H(W)–W–H'(W)	110 (3)		

Tableau 4. Conformation du cation tributylammonium

H(N)–N–C(25)–C(26)	–50°
N–C(25)–C(26)–C(27)	168
C(25)–C(26)–C(27)–C(28)	177
H(N)–N–C(29)–C(30)	–49
N–C(29)–C(30)–C(31)	173
C(29)–C(30)–C(31)–C(32)	69
H(N)–N–C(33)–C(34)	–40
N–C(33)–C(34)–C(35)	68
C(33)–C(34)–C(35)–C(36)	54

normales (cf. Tableau 2). En revanche, les angles valentiels entre atomes de carbone sont assez élevés (Tableau 3) et s'étagent entre 112,5 et 119,4°. On remarque en outre que les atomes de carbone terminaux C(28), C(32) et C(36) des chaînes butyliques sont le siège d'une agitation thermique plus importante que celle des autres atomes.

Les angles de torsion caractérisant les chaînes butyliques sont indiqués dans le Tableau 4. On constate que celles-ci ont des conformations assez différentes du type *trans-trans* [C(25)–C(26)–C(27)–C(28)], *trans-gauche* [C(29)–C(30)–C(31)–C(32)] et *gauche-gauche* [C(33)–C(34)–C(35)–C(36)]. Les groupements méthyliques terminaux sont en conformation étoilée.

Conformation de l'anion tétraphénylborate

Les liaisons de l'atome de bore avec les ligands phényliques possèdent une symétrie tétraédrique. On

remarque cependant que les angles valentiels définis par les atomes C(1)–B–C(13) et C(7)–B–C(19) sont nettement inférieurs aux angles homologues (cf. Tableau 3).

Les paramètres géométriques des quatre noyaux aromatiques sont très voisins (Tableaux 2 et 3) et leurs valeurs moyennes sont indiquées sur la Fig. 2. On remarque que l'angle valentiel intracyclique de l'atome de carbone lié au bore est nettement inférieur à la valeur standard de 120°.

Les quatre cycles aromatiques sont plans avec des écarts des atomes au plan inférieur à 0,015 Å (Tableau 5). L'atome de bore s'écarte assez sensiblement des plans définis par les atomes C(1) à C(6) et C(13) à C(18). Cet effet est à rapprocher de la faible valeur de l'angle valentiel C(1)–B–C(13) et sera discuté plus loin.

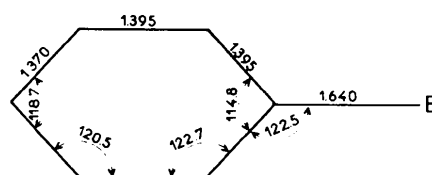


Fig. 2. Paramètres géométriques moyens dans les noyaux aromatiques.

Tableau 5. Plans moyens de la molécule et écarts des atomes à ces plans (Å)

(I) Plan moyen défini par les atomes C(1) à C(6)	$-0,682X + 0,026Y + 1,462Z = 6,154$
C(1) 0,000; C(2) 0,001; C(3) –0,002; C(4) 0,000; C(5) 0,004; C(6) 0,003; W* 3,121; H(W)* 2,324; B* 0,196	
(II) Plan moyen défini par les atomes C(7) à C(12)	$1,575X + 0,308Y - 0,260Z = 4,054$
C(7) –0,013; C(8) 0,015; C(9) 0,004; C(10) –0,007; C(11) 0,006; C(12) 0,004; B* 0,034	
(III) Plan moyen défini par les atomes C(13) à C(18)	$-1,230X + 0,833Y - 0,657Z = 8,781$
C(13) 0,000; C(14) 0,007; C(15) –0,005; C(16) –0,002; C(17) 0,009; C(18) –0,008; W* 3,169; H'(W)* 2,266; B* 0,229	
(IV) Plan moyen défini par les atomes C(19) à C(24)	$-0,455X + 1,372Y + 0,760Z = 23,795$
C(19) 0,005; C(20) –0,005; C(21) –0,002; C(22) 0,007; C(23) –0,007; C(24) 0,002; B* –0,062	

Angles dièdres

(I) et (II)	57°	(II) et (III)	125°
(I) et (III)	92	(II) et (IV)	101
(I) et (IV)	124	(III) et (IV)	63

* Atomes non inclus dans le calcul des plans moyens.

Interaction anion-cation

Une molécule d'eau assure le lien entre le cation tributylammonium et l'anion tétraphénylborate (Fig. 3). Les paramètres géométriques de cette interaction

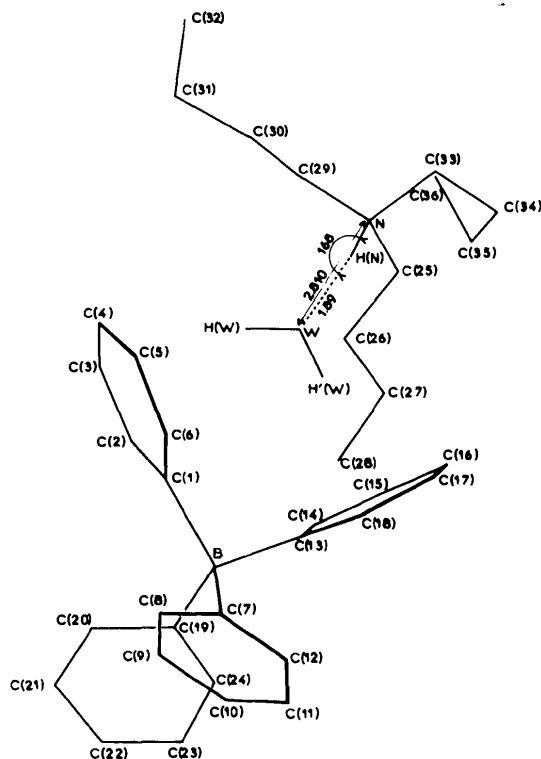


Fig. 3. Interaction anion-cation: projection de la molécule sur le plan de la molécule d'eau.

Tableau 6. Caractéristiques géométriques de l'interaction N-H...W

N-H...W		H...π	
N-W	2,810 (3) Å	H(N)-W	1,88 (3) Å
N-H(N)-W	168 (2)°	H(N)-W-H(W)	120 (2)°
H(N)-N-W	8 (2)	H(N)-W-H'(W)	113 (2)
W-C(1)	3,436 (4) Å	W-C(13)	3,479 (4) Å
W-C(2)	3,408 (4)	W-C(14)	3,559 (4)
W-C(3)	3,420 (4)	W-C(15)	3,601 (4)
W-C(4)	3,428 (4)	W-C(16)	3,506 (4)
W-C(5)	3,402 (3)	W-C(17)	3,358 (4)
W-C(6)	3,397 (4)	W-C(18)	3,351 (4)
H(W)-C(1)	2,91 (3)	H'(W)-C(13)	2,66 (3)
H(W)-C(2)	2,70 (3)	H'(W)-C(14)	2,80 (3)
H(W)-C(3)	2,55 (3)	H'(W)-C(15)	2,87 (2)
H(W)-C(4)	2,58 (3)	H'(W)-C(16)	2,75 (2)
H(W)-C(5)	2,73 (5)	H'(W)-C(17)	2,53 (2)
H(W)-C(6)	2,88 (3)	H'(W)-C(18)	2,49 (3)

$N^+-H...W \begin{cases} H...π \\ H...π \end{cases}$, dans laquelle $π$ désigne les électrons $π$ des noyaux aromatiques, sont rassemblés dans le Tableau 6.

Liaison hydrogène N-H...W

Cette liaison hydrogène relativement courte [N...W = 2,810 (3) Å] est pratiquement linéaire [N-H(N)-W = 168 (2)°] et sensiblement dirigée vers l'un des doublets libres de l'atome d'oxygène. L'angle entre le plan de la molécule d'eau et la direction N...W est de 41°.

Liaisons hydrogène W-H...π

Les distances de l'atome d'oxygène W aux plans moyens des noyaux phényles I [C(1) à C(6)] et III [C(13) à C(18)] sont respectivement de 3,12 et 3,17 Å (Tableau 5). Ces distances voisines laissent supposer l'existence de deux interactions de forces sensiblement identiques. La quasi-orthogonalité des plans I et III avec le plan de la molécule d'eau (respectivement 105 et 87°) renforce cette hypothèse. La Fig. 4 montre les dispositions relatives de la molécule d'eau et des noyaux phényles. Les liaisons W-H(N) sont nettement dirigées vers les deux cycles aromatiques et les distances entre les atomes d'hydrogène H(W) et H'(W) et les cycles sont respectivement proches de 2,32 et 2,27 Å (Tableau 5).

L'existence d'une interaction entre la molécule d'eau et les deux cycles phényles contenant les atomes C(1) à C(6) et C(13) à C(18) est à rapprocher de la faible valeur de l'angle valentiel C(1)-B-C(13) = 102,7° (Tableau 3) et des distances de l'atome de bore à ces deux plans aromatiques (Tableau 5). Ces deux distortions provoquent un rapprochement des deux noyaux phényliques qui se referment sur la molécule d'eau. La valeur de 88° entre les directions C(1)-C(4) et C(13)-C(16) confirme ce résultat. Il s'agit donc d'une interaction fortement attractive.

Tableau 7. Distances intermoléculaires les plus courtes (Å)

Les notations des atomes équivalents sont celles utilisées dans le programme ORTEP (Johnson, 1965).

C(2)-W	576 02 3,795 (4)	C(11)-C(33)	564 04 3,687 (7)
C(3)-W	576 02 3,479 (4)	C(15)-C(26)	565 04 3,776 (5)
C(4)-C(36)	554 01 3,717 (7)	C(17)-C(29)	565 04 3,628 (5)
C(4)-C(35)	554 01 3,730 (6)	C(20)-C(36)	576 02 3,752 (7)
C(5)-C(34)	554 01 3,599 (5)	C(21)-C(25)	564 04 3,525 (5)
C(8)-C(33)	564 04 3,789 (5)	C(21)-C(36)	576 02 3,700 (7)
C(9)-C(33)	564 04 3,667 (6)	C(22)-C(25)	564 04 3,646 (5)
C(10)-C(33)	564 04 3,620 (7)	C(23)-C(34)	564 04 3,750 (6)

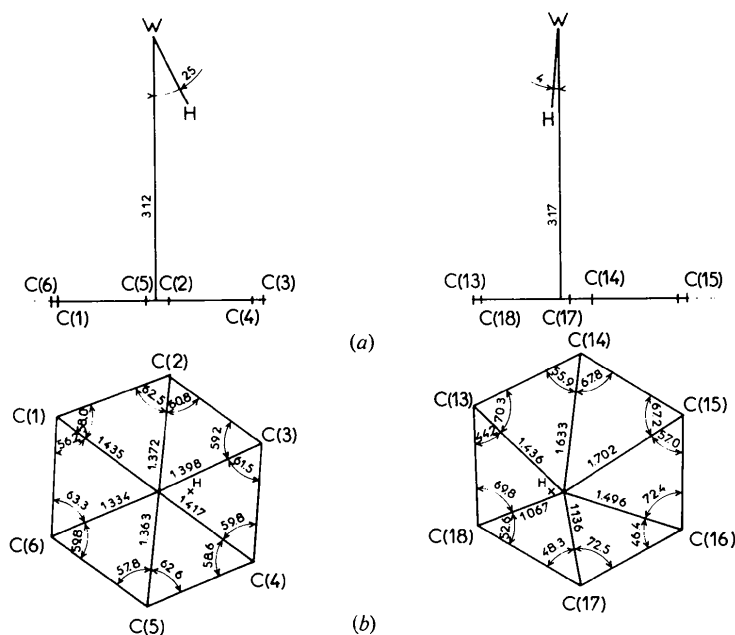


Fig. 4. Disposition relative de la molécule d'eau et des noyaux phényles: (a) projection sur le plan défini par la liaison $W-H$ et par la normale menée de W au plan du noyau phényle, (b) rabattement du plan du noyau phényle montrant les projections des atomes W et H .

Empilement moléculaire

Le Tableau 7 donne les distances intermoléculaires et les contacts de van der Waals les plus courts entre les molécules. Toutes les distances sont supérieures à la somme des rayons de van der Waals correspondants.

Discussion

Les électrons π des noyaux aromatiques peuvent donc être site accepteur de proton dans une liaison hydrogène. Ce rôle avait été reconnu par spectroscopie infrarouge dans les systèmes organiques aromatiques en solution (Joesten & Schaad, 1974). Il a été récemment confirmé par la résolution de la structure cristalline d'un bisphénol, le 2,2-bis(hydroxy-2 méthyl-5 *tert*-butyl-3 phényl)propane (Hardy & McNicol, 1976) dans lequel la liaison $O-H$ fait un angle de $37,9^\circ$ avec la normale au cycle aromatique et la distance de l'hydrogène $H(O)$ au plan du cycle est de 2,09 Å.

Au vu du spectre infrarouge qui présente deux bandes d'absorption très fines situées à 3508 et 3564 cm^{-1} (Fig. 5) la molécule d'eau apparaît solidement liée aux deux cycles aromatiques.

La présence d'une molécule d'eau n'est cependant pas générale dans les tétraphénylborates de trialkylammonium. Elle est encore observée dans le sel de tripropylammonium mais est absente dans les sels de

triéthyl- et de triméthylammonium. Il est probable que la présence de longues chaînes propyliques ou butyliques interdit l'accès des électrons π au site ammonium pour de simples raisons d'encombrement stérique. Il est alors utile qu'une molécule d'eau serve de relais dans l'interaction entre le site N^+-H et l'anion tétraphénylborate.

La structure du sel de triéthylammonium qui cristallise sans molécule d'eau est actuellement en cours d'étude.

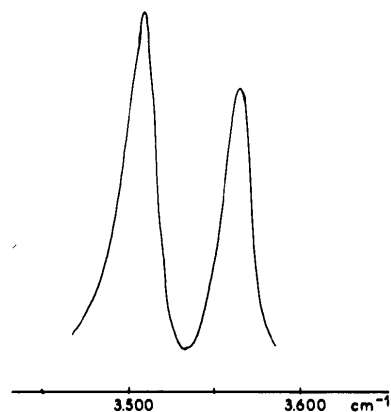


Fig. 5. Spectre d'absorption infrarouge de la molécule d'eau dans le tétraphénylborate de tributylammonium monohydraté à l'état solide.

Conclusion

La structure cristalline du tétraphénylborate de tributylammonium monohydrate présente une interaction complexe $N^+ - H \cdots W \begin{matrix} < H \cdots \pi \\ < H \cdots \pi \end{matrix}$ dans laquelle une molécule d'eau sert de liaison entre le cation ammonium et l'anion. Cette molécule d'eau est fortement fixée par deux liaisons hydrogène dans lesquelles les orbitales électroniques π des deux cycles phényle qui l'enserrent jouent le rôle de site accepteur de liaison H. Cette interaction est suffisamment forte pour entraîner une déformation de l'angle valentiel dont l'atome de bore est au sommet et un pincement des noyaux aromatiques qui tendent à se rapprocher.

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. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274–285.
- HARDY, A. D. U. & MCNICOL, D. D. (1976). *J. Chem. Soc. Perkin II*, pp. 1140–1142.
- JOESTEN, M. D. & SCHAAD, L. J. (1974). *Hydrogen Bonding*. New York: Marcel Dekker.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- NAKANISHI, K., GOTO, T. & OHASHI, M. (1957). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30, 403–408.
- NUTTAL, R. H., SHARP, D. W. A. & WADDINGTON, T. C. (1960). *J. Chem. Soc.* pp. 4965–4970.

Acta Cryst. (1977). B33, 2578–2584

The Crystal and Molecular Structure of a Trisaccharide, β -Cellotriose Undecaacetate: 1,2,3,6-Tetra-*O*-acetyl-4-*O*-[2,3,6-tri-*O*-acetyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)]- β -D-glucopyranose

BY SERGE PÉREZ AND FRANÇOIS BRISSE

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

(Received 10 September 1976; accepted 10 February 1977)

The crystal structure of β -cellotriose undecaacetate, $C_{40}O_{27}H_{54}$, has been solved by direct methods from 3391 independent reflexions and refined by a least-squares block-diagonal approximation to a final R value of 0.091. The crystal data are: $a = 5.675$ (3), $b = 37.216$ (10), $c = 11.709$ (5) Å, $\beta = 94.78$ (10)°, space group $P2_1$, $Z = 2$. The three β -D-glucose (1 \rightarrow 4)-linked residues have the 4C_1 pyranose conformation. The conformation of the glycosidic linkage is characterized by the torsion angles (φ , ψ), which take the values $\varphi = 24^\circ$, $\psi = -20^\circ$ between the non-reducing residues and $\varphi = 46^\circ$, $\psi = 12^\circ$ between the reducing and the middle residues. The primary acetate substituent at C(6) of the reducing residue is in the *gt* conformation. However, the conformation is *gg* for the other primary acetates in the non-reducing residues. The molecules are all extended in the same direction, which is nearly parallel to **b**.

Introduction

An approach to the determination of the conformational features of a polymer may lie in the systematic study of crystal structures of related small molecules or oligomers. The studies of the crystalline conformation of oligomethylene derivatives related to the poly(oligomethylene terephthalates): $[O-(CH_2)_p-O-CO-C_6H_4-CO]_n$, with $p = 2, 3$ and 6 (Pérez & Brisse, 1976*a,b*, 1977*a*), have indicated that the solid-state conformation of the polymer could be close to that of the model compound. The present study aims at the same type of investigation in the area of

oligosaccharides and their chemically related polysaccharides.

The crystal structure of β -cellobiose octaacetate was reported previously (Leung, Chanzy, Pérez & Marchessault, 1976). A conformational study taking into account the information derived from the above-mentioned dimer pointed out the restricted range of available data (Marchessault & Sundararajan, 1975). The purpose of the determination of the structure of β -cellotriose undecaacetate is to try to establish the most likely conformation of the anhydroglucose triacetate repeating unit present in cellulose triacetate and in related acetate oligosaccharides.