

Complexe 1:1 Pentaoxa-1,4,7,10,13 Cyclopentadécane–Bromure de Cuivre(II) Hydraté

PAR E. ARTE, J. FENEAU-DUPONT, J. P. DECLERCQ, G. GERMAIN ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain, 1 place L. Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 18 juillet 1978, accepté le 29 janvier 1979)

Abstract. $C_{10}H_{20}O_5 \cdot CuBr_2 \cdot 2H_2O$, monoclinic, $P2_1$, $a = 8.698$ (4), $b = 13.740$ (7), $c = 8.019$ (4) Å, $\beta = 116.31$ (3)°, $M_r = 443.6$, $Z = 2$, $D_x = 1.716$ Mg m⁻³. The crystal structure is formed by infinite chains in which $CuBr_2(H_2O)_2$ units alternate with the 15-membered rings (15-crown-5). No direct linkage appears between Cu and the ether O atoms. Cohesion within the chains arises from hydrogen bonding of the water molecules with ether oxygens.

Introduction. Au cours des dernières années, plusieurs complexes des éthers couronne $(O-CH_2-CH_2)_n$, polymères de l'oxyde d'éthylène, ont fait l'objet de déterminations de structure, en particulier des complexes de l'hexamère (Groth, 1971; Dunitz, Dobler, Seiler & Phizackerley, 1974) ou du tétramère (Van Remoortere, Boer & Steiner, 1975) mais, jusqu'à présent, aucun complexe du pentamère, le pentaoxa-1,4,7,10,13 cyclopentadécane, n'avait été analysé par diffraction de rayons X. Il faut cependant signaler que le dérivé benzo-15-crown-5 a été étudié ainsi que certains de ses

complexes (voir Hanson, 1978). Grâce à l'obligeance du Professeur J. Dale (Oslo), nous avons pu disposer d'une série de complexes de $(O-CH_2-CH_2)_5$, dont nous nous proposons d'examiner les structures cristallines et moléculaires. La première détermination dont il est rendu compte ici concerne un complexe 1:1 avec le bromure cuivrique. Les cristaux, hydratés, ont été obtenus par cristallisation d'une solution dans le méthanol.

Les intensités de 1337 réflexions indépendantes ont été mesurées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles (Syntex $P2_1$, radiation $Mo K\alpha$, $\lambda = 0,7107$ Å, monochromateur de graphite, balayage $\omega-2\theta$). De ces réflexions, 912 ont été considérées comme observées, leur intensité n'étant pas inférieure à 2,5 fois l'écart-type de la mesure d'intensité. La structure a été résolue par interprétation de la fonction de Patterson suivie de calculs de séries de Fourier et affinée par moindres carrés (XRAY 72, Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) en adoptant une correction d'agitation thermique anisotrope pour les atomes lourds (Cu et Br), mais isotrope pour les carbones et les oxygènes.

Le Tableau 1 donne les coordonnées finales des atomes numérotés comme il est indiqué à la Fig. 1. La

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$ pour les atomes lourds, $\times 10^3$ pour les atomes légers)

	x	y	z
Cu	4860 (3)	5034 (10)	7130 (4)
Br(1)	7808 (3)	4997 (9)	9246 (4)
Br(2)	1996 (3)	5037 (12)	6663 (5)
O _w (1)	480 (3)	358 (2)	699 (3)
O _w (2)	495 (3)	629 (2)	605 (3)
O(1)	742 (4)	279 (2)	484 (4)
C(2)	690 (7)	364 (4)	354 (6)
C(3)	537 (6)	353 (4)	205 (7)
O(4)	407 (4)	370 (2)	288 (4)
C(5)	258 (7)	307 (5)	169 (8)
C(6)	119 (6)	294 (4)	236 (7)
O(7)	189 (4)	282 (2)	418 (4)
C(8)	129 (5)	195 (4)	418 (7)
C(9)	221 (6)	143 (3)	620 (6)
O(10)	401 (4)	127 (2)	659 (4)
C(11)	524 (6)	134 (4)	834 (6)
C(12)	717 (6)	121 (3)	860 (6)
O(13)	742 (5)	204 (3)	804 (5)
C(14)	875 (6)	178 (4)	743 (7)
C(15)	883 (6)	283 (4)	662 (7)

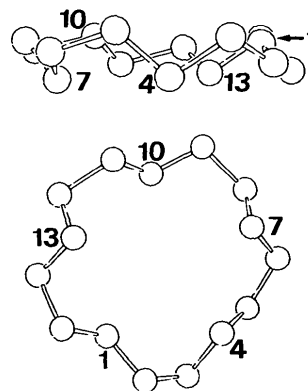


Fig. 1. Numérotation des atomes d'oxygène et conformation de l'éther couronne pentaoxa-1,4,7,10,13 cyclopentadécane.

valeur finale de l'indice R est de 0,086.* Les écarts-type importants qui affectent les coordonnées des atomes légers sont à attribuer à la faiblesse de leur contribution au spectre de diffraction, conséquence de la forte agitation thermique, probablement très anisotrope, de ces atomes légers.

Discussion. Ainsi qu'on le voit à la Fig. 2, et contrairement à ce qui se passe dans beaucoup de complexes métalliques des éthers couronne, les cycles C₁₀H₂₀O₅ ne sont pas directement liés à l'ion métallique. Le cuivre s'entoure de quatre ligands, deux Br et deux H₂O. La figure de coordination de ces ligands est intermédiaire entre le carré plan et le tétraèdre. Celui-ci serait très aplati suivant son axe binaire, qui bissecte les angles Br-Cu-Br et O_w-Cu-O_w (Tableau 2). Dans une description dérivant de la coordination carrée plane, 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 34192: 8 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.

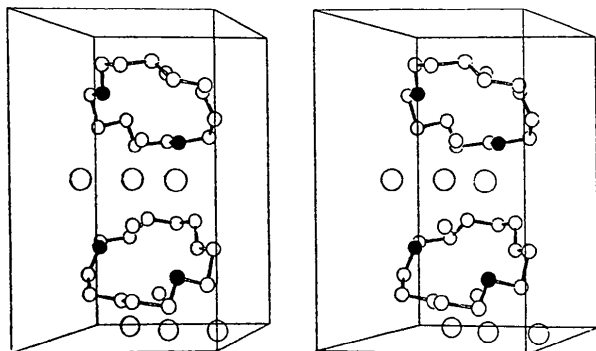


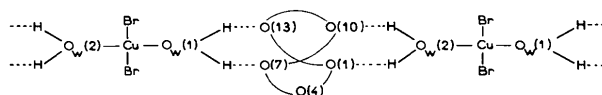
Fig. 2. Vue stéréoscopique du contenu de la maille élémentaire. Les petites sphères isolées représentent les oxygènes des molécules d'eau. Les atomes noirs sont les oxygènes des couronnes fonctionnant comme accepteurs dans les liaisons hydrogène avec les molécules d'eau appartenant au groupement CuBr₂·2H₂O situé au centre de la maille.

Tableau 2. Coordination du cuivre et liaisons hydrogène (distances interatomiques en Å et angles en degrés)

	Distance		Angle
	1-2	2-3	
Br(1)-Cu-Br(2)	2,366 (3)		148 (1)
O _w (1)-Cu-Br(1)	2,00 (3)		91 (1)
O _w (2)-Cu-Br(2)	1,95 (3)		95 (1)
Br(2)-Cu-O _w (1)	2,349 (4)		90 (1)
Br(2)-Cu-O _w (2)			100 (1)
O _w (1)-Cu-O _w (2)			150 (1)
O(7)···O _w (1)···O(13)	2,75 (3)	2,95 (5)	106 (2)
O(1)···O _w (2)···O(10)	2,78 (3)	2,64 (4)	106 (2)

quatre ligands s'écartent de leur plan moyen de 0,61 Å pour Br et 0,52 Å pour O_w.

C'est l'entité CuBr₂(H₂O)₂ qui est prise en sandwich entre deux couronnes, la cohésion avec celles-ci étant assurée par des liens hydrogène entre les oxygènes des molécules d'eau et quatre oxygènes accepteurs appartenant aux couronnes (Tableau 2). Seul l'oxygène O(4) des macrocycles n'intervient pas dans un lien hydrogène. Il s'établit ainsi, parallèlement à [010], des chaînes dont les éléments, reliés par ponts d'hydrogène, apparaissent dans la succession schématique suivante.



Il est assez heureux, d'une certaine manière, que Cu préfère la coordination avec H₂O de sorte que la structure cristalline révèle la conformation du cycle non complexé directement à un cation alors que cette conformation est difficilement observable sur le pentaoxacyclopentadécane qui reste liquide même à très basse température. Une structure semblable a été trouvée (Neuman, Steiner, Van Remoortere & Boer, 1975) pour le complexe du tétramère avec MgCl₂ hydraté. Dans les deux cas le macrocycle forme des liaisons hydrogène avec H₂O, ce qui peut évidemment influencer la choix de la conformation.

Les longueurs de liaison et les angles de valence du macrocycle, tels qu'ils figurent au Tableau 3, présentent une dispersion importante, mais les valeurs moyennes s'accordent raisonnablement avec les grandeurs correspondantes mesurées par diffraction électronique dans le dioxane-1,4 en phase gazeuse (Davis & Hassel, 1963) soit: C-C = 1,523 (5), C-O = 1,423 (3) Å et O-C-C = 109,2 (5), C-O-C = 112,4 (5)°.

Tableau 3. Dimensions du macrocycle

	Distance (Å)	Angle (°)	Angle de torsion (°)
O(1)-C(2)-C(3)-O(4)	1,35	114	76
C(2)-C(3)-O(4)-C(5)	1,56	103	-149
C(3)-O(4)-C(5)-C(6)	1,50	103	170
O(4)-C(5)-C(6)-O(7)	1,53	116	-41
C(5)-C(6)-O(7)-C(8)	1,32	111	-118
C(6)-O(7)-C(8)-C(9)	1,31	97	167
O(7)-C(8)-C(9)-O(10)	1,62	112	-66
C(8)-C(9)-O(10)-C(11)	1,47	107	146
C(9)-O(10)-C(11)-C(12)	1,34	119	-177
O(10)-C(11)-C(12)-O(13)	1,61	115	77
C(11)-C(12)-O(13)-C(14)	1,28	101	-155
C(12)-O(13)-C(14)-C(15)	1,48	101	175
O(13)-C(14)-C(15)-O(1)	1,60	96	-82
C(14)-C(15)-O(1)-C(2)	1,41	102	-177
C(15)-O(1)-C(2)-C(3)	1,49	122	-169
Moyennes C-C, O-C-C	1,54 (3)	108 (2)	
C-O, C-O-C	1,42 (2)	108 (1)	
<σ>	0,07	4	4

La conformation du cycle à 15 pièces est décrite par les angles de torsion du Tableau 3.

En appelant *gauche* (g^{\pm}) et *anti* (a), les liaisons dont les angles de torsion sont compris dans les intervalles respectifs de $\pm(0-120^{\circ})$ et de $(120-240^{\circ})$, on observe que toutes les liaisons C—C appartiennent à la classe g et que la majorité des torsions autour de C—O sont du type a avec une exception pour C(6)—O(7) qui est à la frontière entre g et a .

En parcourant le cycle dans le sens O(1)—C(2)—C(3)—O(4), on rencontre cinq unités monomériques dont les liaisons peuvent être symbolisées par $ag^+a|ag^-g^-|ag^-a|ag^+a|ag^-a$. Cette séquence est à rapprocher de celle mise en évidence dans l'hexamère complexé par KNCS, RbNCS ou CsNCS (Dunitz *et al.*, 1974) qui comporte la succession de six unités $|ag^{\pm}a|$ avec alternance régulière du signe de g (Dale, 1974). La conformation du pentamère étudiée ici dérive de celle de l'hexamère par suppression d'une unité monomérique et raccordement des deux extrémités de la chaîne en formant un 'coin' au niveau de C(6) entre les liaisons g^-g^- (Dale, 1973).

La conformation des cycles les rend chiraux et, le groupe spatial ne comportant pas d'opération de symétrie de seconde espèce, une seule configuration moléculaire est présente dans le cristal.

Les cinq oxygènes de l'éther couronne sont disposés aux sommets d'un pentagone gauche (Tableau 4), mais dont les côtés ont des longueurs relativement constantes.

Les auteurs remercient le Professeur J. Dale et le Dr K. Daasvatn de leur avoir soumis ce problème et fourni les cristaux ainsi que d'avoir revu la discussion de la présente publication.

Le diffractomètre utilisé dans ce travail a été acquis grâce à un crédit du Fonds de la Recherche Fonda-

Tableau 4. Dimensions du pentagone des cinq oxygènes dans le macrocycle [écart individuels (Å) à leur plan moyen, distances interatomiques (Å) et angles ($^{\circ}$) internes du pentagone]

	Ecart	Distance	Angle
1 2 3	1	1-2	1-2-3
O(1)—O(4)—O(7)	-0,37	2,90	107
O(4)—O(7)—O(10)	0,08	2,81	103
O(7)—O(10)—O(13)	0,22	2,92	104
O(10)—O(13)—O(1)	-0,46	2,86	101
O(13)—O(1)—O(4)	0,53	2,77	105
Moyenne		2,85	104
$\langle\sigma\rangle$	0,03	0,05	3

mentale Collective. JPD exprime sa gratitude au Fonds National (Belge) de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il bénéficie.

Références

- DALE, J. (1973). *Acta Chem. Scand.* **27**, 1115–1129.
 DALE, J. (1974). *Tetrahedron*, **30**, 1683–1694.
 DAVIS, M. & HASSEL, O. (1963). *Acta Chem. Scand.* **17**, 1181–1182.
 DUNITZ, J. D., DOBLER, M., SEILER, P. & PHIZACKERLEY, R. P. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2733–2738.
 GROTH, P. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 3189–3191.
 HANSON, I. R. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1026–1028.
 NEUMAN, M. A., STEINER, E. C., VAN REMOORTERE, F. P. & BOER, F. P. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 734–740.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 VAN REMOORTERE, F. P., BOER, F. P. & STEINER, E. C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1420–1426.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1217–1220

Complexe 2:1 Pentaoxa-1,4,7,10,13 Cyclopentadécane–Bromure de Baryum Hydraté

PAR J. FENEAU-DUPONT, E. ARTE, J. P. DECLERCQ, G. GERMAIN ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain, 1 place L. Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 18 juillet 1978, accepté le 29 janvier 1979)

Abstract. (C₁₀H₂₀O₅)₂·BaBr₂·2H₂O, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 15.895(4)$, $b = 20.844(7)$, $c = 9.195(3)$ Å, $\beta = 98.31(2)^{\circ}$, $Z = 4$, $D_x = 1.626$ Mg m⁻³. The crystal is formed by (15-crown-5)₂Ba²⁺ cations with a sandwich structure in which the BaO₁₀ core has D_{5d} symmetry and by [Br₄(H₂O)₄]⁴⁻ complex anions where

the bromide ions are connected by water molecules through hydrogen bonding.

Introduction. Ce travail fait suite à la détermination de structure du complexe 1:1 C₁₀H₂₀O₅·CuBr₂·2H₂O (Arte, Feneau-Dupont, Declercq, Germain & Van