

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.** (C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 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<sup>-3</sup>. The crystal is formed by (15-crown-5)<sub>2</sub>Ba<sup>2+</sup> cations with a sandwich structure in which the BaO<sub>10</sub> core has  $D_{5d}$  symmetry and by [Br<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 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 C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>·CuBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Arte, Feneau-Dupont, Declercq, Germain & Van

Meerssche, 1979). Le complexe formé par  $BaBr_2$  est un complexe 2:1 dont la structure est totalement différente de celle du composé cuivrique.

Les cristaux sont des hydrates; ils proviennent d'une cristallisation dans le méthanol. Les conditions expérimentales d'observation du spectre de diffraction sont résumées au Tableau 1. Les intensités mesurées n'ont pas été corrigées pour l'absorption bien que le coefficient d'absorption linéaire ( $\mu = 4,02 \text{ mm}^{-1}$ ) et les dimensions du cristal prismatique ( $0,33 \times 0,22 \times 0,48 \text{ mm}$ ) fassent prévoir des coefficients de transmission compris dans l'intervalle 0,85–0,91.

Tableau 1. *Conditions expérimentales*

Instrument: diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex P2,  
Source: Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ; monochromateur graphite  
Balayage  $\omega-2\theta$ ;  $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$   
Nombre de réflexions indépendantes mesurées: 4489  
Nombre de réflexions observées: 2789  
Condition de rejet:  $I < 2,5\sigma(I)$

Tableau 2. *Coordonnées atomiques* ( $\times 10^4$  pour les atomes de Ba et Br,  $\times 10^3$  pour les autres)

	x	y	z
Ba	2676 (1)	3283 (1)	7511 (1)
Br(1)	8750 (2)	9203 (1)	1685 (3)
Br(2)	4072 (2)	747 (1)	2812 (3)
O $W$ (1)	482 (2)	928 (1)	362 (3)
O $W$ (2)	692 (2)	419 (1)	695 (3)
Macrocycle (I)			
O(1)	105 (2)	280 (1)	713 (3)
C(2)	69 (2)	232 (2)	585 (4)
C(3)	115 (3)	246 (2)	466 (4)
O(4)	210 (1)	244 (1)	509 (2)
C(5)	251 (2)	183 (2)	508 (4)
C(6)	336 (2)	192 (2)	546 (4)
O(7)	358 (1)	218 (1)	690 (2)
C(8)	409 (2)	184 (2)	814 (4)
C(9)	350 (2)	178 (2)	929 (4)
O(10)	337 (1)	244 (1)	979 (2)
C(11)	297 (2)	248 (2)	1107 (3)
C(12)	214 (2)	243 (2)	1089 (4)
O(13)	180 (1)	299 (1)	988 (2)
C(14)	86 (2)	305 (2)	948 (4)
C(15)	63 (2)	267 (2)	838 (4)
Macrocycle (II)			
O(1')	440 (2)	371 (1)	802 (3)
C(2')	471 (3)	420 (2)	912 (5)
C(3')	432 (2)	410 (2)	1028 (4)
O(4')	324 (1)	412 (1)	988 (2)
C(5')	287 (3)	481 (3)	980 (6)
C(6')	211 (3)	462 (2)	967 (4)
O(7')	181 (1)	443 (1)	803 (2)
C(8')	142 (3)	486 (2)	686 (4)
C(9')	120 (3)	445 (3)	582 (5)
O(10')	187 (1)	399 (1)	516 (2)
C(11')	233 (3)	426 (2)	418 (5)
C(12')	295 (3)	404 (3)	385 (6)
O(13')	351 (1)	367 (1)	512 (2)
C(14')	433 (3)	391 (3)	546 (5)
C(15')	472 (3)	364 (3)	638 (5)

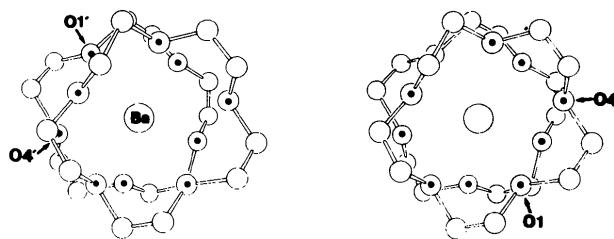


Fig. 1. Conformation de l'ion  $[Ba(C_{10}H_{20}O_5)_2]^{2+}$  et esquisse de la numérotation des atomes. Les oxygènes sont marqués d'un point noir.

La structure a été résolue par application de la chaîne de programmes *MULTAN 77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977) et affinée par moindres carrés avec facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes lourds Ba et Br et isotrope pour les autres, dans l'approximation des blocs diagonaux selon le programme *XRAY 72* (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972). La valeur finale de l'indice  $R$  est de 0,080 pour l'ensemble des réflexions observées.\* Le Tableau 2 donne les coordonnées atomiques finales, suivant une numérotation esquissée à la Fig. 1.

**Discussion.** La structure cristalline du complexe (Fig. 2) est constituée de l'assemblage d'ions  $[Ba(C_{10}H_{20}O_5)_2]^{2+}$ , où le baryum est pris en sandwich entre deux couronnes (Fig. 1), et d'anions de composition  $[Br_4(H_2O)_4]^{4-}$  dans lesquels les ions bromure sont associés par l'intermédiaire des molécules d'eau qui relient ces ions par des ponts d'hydrogène. Les dimensions des anions sont données à la Fig. 3; ils présentent un centre de symétrie cristallographique. Les deux atomes de brome terminaux, Br(1) et son symétrique, viennent se placer à proximité des cations, sur des droites passant par Ba et perpendiculaires au plan moyen des couronnes. Il apparaît ainsi des chaînes en zig-zag où se succèdent des tronçons linéaires Br–Ba–Br. Les deux bromes terminaux d'un même anion  $[Br_4(H_2O)_4]^{4-}$  appartiennent à des chaînes différentes parallèles. Ils assurent ainsi, par l'entremise des liaisons hydrogène de l'anion, une cohésion entre les chaînes.

Les dix atomes d'oxygène du cation complexe apportent autour du baryum une coordination correspondant à un antiprisme pentagonal très régulier. Les Tableaux 3 et 4 précisent la géométrie du fragment

\* 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 34193: 21 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.

$BaO_{10}$ . La moyenne des distances Ba—O, qui est de 2,82 Å, est proche de celle (2,86 Å) qui est proposée dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1968), pour un nombre de coordination égal à dix. Elle est aussi très proche de celle observée (2,81 Å) par Metz, Moras & Weiss (1973a) dans le cryptate  $[Ba(222)(NCS)H_2O]^+ \cdot NCS^-$  où le baryum est également en coordination dix. Toutefois, si on ne retient dans le calcul de la distance moyenne que les longueurs Ba—O (aliphatique), les valeurs trouvées sont de 2,79 Å pour le cryptate que nous venons de citer, de 2,93 Å

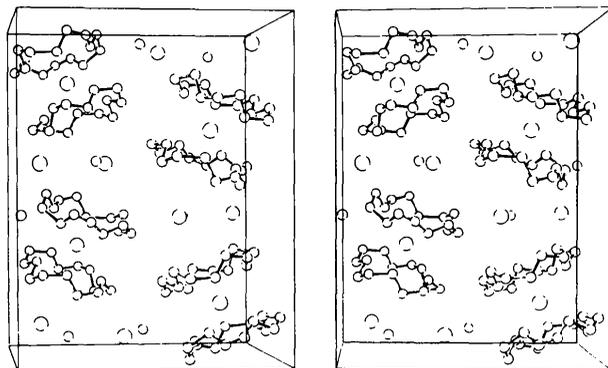


Fig. 2. Vue stéréoscopique du contenu de la maille. Les petites sphères isolées représentent les oxygènes des molécules d'eau. Entre les cations  $[Ba(C_{10}H_{20}O_5)_2]^{2+}$  on voit quatre moitiés de l'anion décrit à la Fig. 3, celui-ci étant partagé entre deux mailles contiguës.

Tableau 3. Coordination du baryum avec les macrocycles (I) et (II) (distances interatomiques en Å et angles en degrés)

	Distances 1-2		Angles 1-2-3	
	(I)	(II)	(I)	(II)
O(1)—Ba—O(4)	2,75 (2)	2,85 (3)	59 (1)	59 (1)
O(4)—Ba—O(7)	2,88 (2)	2,83 (2)	57 (1)	57 (1)
O(7)—Ba—O(10)	2,81 (2)	2,83 (2)	59 (1)	60 (1)
O(10)—Ba—O(13)	2,84 (2)	2,77 (2)	59 (1)	57 (1)
O(13)—Ba—O(1)	2,82 (2)	2,84 (2)	57 (1)	60 (1)

Tableau 4. Dimensions du pentagone des cinq oxygènes dans les macrocycles (I) et (II) [écart individuel (Å) à leur plan moyen, distances interatomiques (Å) et angles (°) internes du pentagone]

	Ecart 1		Distances 1-2		Angles 1-2-3	
	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
O(1)—O(4)—O(7)	-0,14	0,02	2,78	2,82	101	105
O(4)—O(7)—O(10)	0,07	-0,11	2,73	2,72	109	112
O(7)—O(10)—O(13)	0,02	0,15	2,78	2,81	110	105
O(10)—O(13)—O(1)	-0,10	-0,13	2,77	2,69	101	109
O(13)—O(1)—O(4)	0,14	0,07	2,67	2,83	117	107
$\langle \sigma \rangle$	0,02		0,03		2	

pour un autre cryptate  $[Ba(223)(H_2O)_2]^{2+} \cdot (NCS^-)_2$  (Metz, Moras & Weiss, 1973b) où le nombre de coordination vaut 11 et de 2,83 Å dans un complexe du perchlorate de baryum avec l'éther-couronne 'dibenzo-24-crown-8' pour lequel le nombre de coordination est compris entre 10 et 11 (Hughes, Mortimer & Truter, 1978).

Comme cela a déjà été constaté dans le complexe  $C_{10}H_{20}O_5 \cdot CuBr_2 \cdot 2H_2O$ , les atomes et particulièrement les carbones des couronnes montrent une agitation thermique importante. Ainsi, les valeurs moyennes de constantes  $B$  sont respectivement de 5,9 et de 7,9 Å<sup>2</sup> pour les oxygènes et les carbones. Ceci entraîne une imprécision sévère au niveau des dimensions des macrocycles données au Tableau 5. Toutefois, cette imprécision n'empêche pas la détermination qualitativement correcte de la conformation des cycles. On voit à la Fig. 1 que les positions occupées par les carbones détruisent dans le cation complexe la symétrie  $D_{5d}$  qui existait dans l'ensemble  $BaO_{10}$ . Les cations complexes sont chiraux mais, eu égard au groupe spatial, le cristal est un racémique. Les conformations sont décrites par les angles de torsion du Tableau 5. Un seul des cycles possède la conformation pentagonale, désignée par [33333], dans laquelle cinq 'coins' se disposent de manière régulière. Ce type de conformation, homologue de la conformation carrée de l'éther '12-crown-4', a été calculée comme étant le plus stable pour le cyclopentadécane (Dale, 1973). L'autre cycle (I) prend la conformation [23343] dont l'énergie est sensiblement plus élevée (26 kJ mol<sup>-1</sup>) dans le cas de l'hydrocarbure. La raison de l'apparition de la conformation (I) n'est pas évidente.

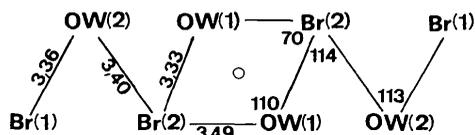


Fig. 3. Numérotation des atomes, distances interatomiques (Å) et angles (°) dans l'anion centrosymétrique  $[Br_4(H_2O)_4]^{4-}$ .

Tableau 5. Dimensions des macrocycles (I) et (II)

(I) et (II)	Distances (Å)		Angles (°)		Angles de torsion (°)	
	1	2-3	1-2-3	1-2-3-4		
1 2 3 4	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
O(1)–C(2)–C(3)–O(4)	1,44	1,33	105	106	53	–57
C(2)–C(3)–O(4)–C(5)	1,50	1,70	113	114	85	–81
C(3)–O(4)–C(5)–C(6)	1,44	1,56	117	113	178	–173
O(4)–C(5)–C(6)–O(7)	1,35	1,27	108	93	61	–81
C(5)–C(6)–O(7)–C(8)	1,43	1,57	114	109	115	–88
C(6)–O(7)–C(8)–C(9)	1,48	1,47	124	126	–117	–172
O(7)–C(8)–C(9)–O(10)	1,51	1,29	105	100	–67	–60
C(8)–C(9)–O(10)–C(11)	1,48	1,62	105	124	–169	–79
C(9)–O(10)–C(11)–C(12)	1,43	1,36	115	116	–80	162
O(10)–C(11)–C(12)–O(13)	1,31	1,17	118	125	–62	–33
C(11)–C(12)–O(13)–C(14)	1,54	1,56	105	114	–180	–122
C(12)–O(13)–C(14)–C(15)	1,49	1,39	118	114	–83	180
O(13)–C(14)–C(15)–O(1)	1,30	1,12	108	113	–57	–66
C(14)–C(15)–O(1)–C(2)	1,44	1,67	113	116	–178	–92
C(15)–O(1)–C(2)–C(3)	1,58	1,46	108	124	–178	–179
Moyennes C–C, O–C–C	1,38	1,24	109	111		
C–O, C–O–C	1,48	1,54	116	119		
$\langle \sigma \rangle$	0,05	0,06	3	4	3	4

On peut remarquer qu'en chacun des dix 'coins' des deux pentagones que forment les deux cycles projetés sur leur plan moyen, les angles de torsion *gauche* prennent systématiquement une valeur plus petite pour les liaisons C–C que pour les liaisons C–O. Ce fait a été observé déjà dans des complexes du cycle '12-crown-4' (Dale, 1974).

Cette conformation est probablement stabilisée par une disposition favorable des oxygènes vis à vis du cation et, peut-être aussi, par l'empilement cristallin.

Les auteurs remercient le Professeur J. Dale et le Dr K. Daasvatn de leur avoir soumis le problème et fourni les cristaux ainsi que d'avoir bien voulu revoir la discussion de cet article. Ils remercient également le Fonds de la Recherche Fondamentale Collective pour le crédit qui leur a permis d'acquérir le diffractomètre automatique. L'un d'eux, JPD, chargé de recherche du Fonds National de la Recherche Scientifique, tient à exprimer sa reconnaissance envers cette institution.

#### Références

- ARTE, E., FENEAU-DUPONT, J., DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1215–1217.
- DALE, J. (1973). *Acta Chem. Scand.* 27, 1115–1129.
- DALE, J. (1974). *Tetrahedron*, 30, 1683–1694.
- HUGHES, D. L., MORTIMER, L. & TRUTER, M. R. (1978). *Acta Cryst.* B34, 800–807.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN 77, a System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1973a). *Acta Cryst.* B29, 1382–1387.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1973b). *Acta Cryst.* B29, 1388–1393.
- 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.