

1. Les structures des cycles de taille moyenne

I. Un examen aux rayons X de quelques sels de cyclononylamine

par R. F. Bryan et J. D. Dunitz

(24. VII. 59)

L'utilité de la méthode de l'atome lourd pour déterminer les angles des phases dans les analyses de structures cristallines au moyen des rayons X est bien connue. Lors de l'emploi de cette méthode, une grande partie du travail préliminaire doit souvent être consacrée à la recherche d'un dérivé cristallin approprié de la substance qu'on veut analyser. Ceci était particulièrement vrai dans le cas du cyclononane, qui est lui-même un liquide à la température ambiante, et qui est probablement désordonné dans l'état cristallin à des températures plus basses¹⁾.

Il est possible de synthétiser la cyclononylamine, qui se prête facilement à la formation de sels. Six sels de qualités cristallines diverses, préparés dans nos laboratoires, ont été soumis à un examen préliminaire aux rayons X pour trouver le sel le plus approprié à une étude détaillée de sa structure cristalline et moléculaire. Il s'agissait des sels suivants: chlorure, bromure, iodure, sulfate, séléniate et perchlorate. L'hydrogénosulfate a été préparé également; étant hygroscopique, il n'a toutefois pas été pris en considération.

Des monocristaux de ces sels ont été examinés à la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). Des diagrammes des types précession et WEISSENBERG ont été employés pour établir les paramètres de la maille élémentaire et la symétrie du groupe spatial de chaque sel. Les résultats de cet examen sont indiqués ci-dessous. Les densités ont été déterminées par la méthode de flottaison.

Chlorure de cyclononylammonium $C_9H_{17}NH_3Cl$, $M = 177,7$. Hexagonal: $a = 29,56 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c = 6,68 \pm 0,02 \text{ \AA}$. $U = 5055 \text{ \AA}^3$, $D_m = 1,054 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z = 18$, $D_c = 1,050 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Groupe spatial: $P6_3 (C_6^6)$ ou $P6_3/m (C_{6h}^2)$.

Bien que les cristaux de ce sel soient plus ou moins parfaits, on ne trouve pas de faisceaux réfléchis avec une valeur de $\sin \theta/\lambda > 0,30$.

Bromure de cyclononylammonium $C_9H_{17}NH_3Br$, $M = 222,2$. Monoclinique: $a = 27,37 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b = 11,89 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 6,68 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $\beta = 92^\circ 46' \pm 10'$. $U = 2170 \text{ \AA}^3$, $D_m = 1,368 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z = 8$, $D_c = 1,360 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Groupe spatial: $P2_1/n (C_{2h}^5)$.

Cette substance, qui présente des cristaux de bonne qualité, incolores, en forme d'aiguilles, a été choisie par la suite pour une analyse complète.

Iodure de cyclononylammonium $C_9H_{17}NH_3I$, $M = 269,2$. Orthorhombique: $a = 27,6 \pm 0,4 \text{ \AA}$, $b = 11,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$, $c = 7,5 \pm 0,1 \text{ \AA}$. $U = 2442,6 \text{ \AA}^3$, $D_m = 1,48 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z = 8$, $D_c = 1,46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Groupe spatial: probablement $P2_12_12 (D_2^3)$, quelques réflexions supplémentaires indiquent un surréseau avec $b' = 2b$.

Les cristaux de ce sel sont imparfaits et donnent des taches de diffraction mal définies. La ressemblance des distances réticulaires à celles du bromure et une correspondance qualitative entre les réflexions ($hk0$) dans les deux cas, montrent que la structure de l'iodure est probablement semblable à celle du bromure.

¹⁾ Hs. H. GÜNTARD, communication personnelle.

Sulfate de cyclononylammonium $[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NH}_3]_2\text{SO}_4$, $M = 380,5$. Monoclinique: $a = 15,23 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 12,50 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 22,22 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $\beta = 92^\circ 15' \pm 10'$. $U = 4227 \text{ \AA}^3$, $D_m = 1,178 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z = 8$, $D_c = 1,195 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Groupe spatial: $A2 (C_2^3)$, $Am (C_s^3)$ ou $A2/m (C_{2h}^3)$.

Ces cristaux sont de qualité inférieure. Des réflexions supplémentaires indiquent un surréseau avec $a' = 10a$.

Séléniate de cyclononylammonium $[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NH}_3]_2\text{SeO}_4$, $M = 427,5$. Trigonal: $a = 6,43 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 46,7 \pm 0,3 \text{ \AA}$. $U = 1672 \text{ \AA}^3$, $D_m = 1,25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z = 3$, $D_c = 1,273 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Les cristaux de ce sel sont de qualité relativement bonne, et donnent un diagramme de rayons X avec la symétrie de LAUE 6/mmm, qui s'étend, cependant, jusqu'au $\sin \theta/\lambda = 0,15$. Les réflexions se trouvent seulement avec:

$$-h+k \pm 1 = 3n \text{ (ou } -h+k = 3m, 1 = 3n; -h+k \neq 3m, 1 \neq 3n).$$

Il n'existe pas de groupe spatial où les réflexions soient gouvernées par une telle condition. On peut donc supposer que les cristaux appartiennent au système trigonal, sont fondés sur un réseau rhomboédrique, et maclés autour du plan (001), c'est-à-dire que la symétrie de LAUE est, en effet, $\bar{3}m$ et que la symétrie supplémentaire avec cette condition de réflexion extraordinaire se produit par suite du maclage. En ce cas, le groupe spatial peut être l'un des suivants: $R 3m$, $R \bar{3}m$ ou $R 32$. Si l'on suppose que les groupes SeO_4 sont tétraédraux et qu'ils occupent des positions spéciales de l'ordre 3, il n'y a qu'un groupe spatial valable: le $R 3m$. Cependant, il n'y a pas de positions d'ordre 6 dans ce groupe, et il faut supposer que les molécules présentent un désordre rotatif.

Perchlorate de cyclononylammonium $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NH}_3\text{ClO}_4$, $M = 241,7$. Orthorhombique: $a = 33,59 \pm 0,10 \text{ \AA}$, $b = 15,36 \pm 0,07 \text{ \AA}$, $c = 10,57 \pm 0,05 \text{ \AA}$. $U = 5452 \text{ \AA}^3$, $D_m = 1,31\text{--}1,45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, Z probablement 20, $D_c = 1,47 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Les cristaux de ce sel sont de qualité inférieure et tendent à se dissoudre dans la plupart des liquides utilisés pour mesurer la densité, ce qui explique le grand écart des résultats obtenus pour la densité. Avec $Z = 16$, $D_c = 1,177 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Cette étude a montré qu'aucun des sels examinés ne semble se prêter de façon idéale à une analyse complète de sa structure. Au point de vue de la qualité cristalline le bromure est le mieux formé, ce qui nous l'a fait choisir pour une détermination complète de sa structure moléculaire en dépit du fait que la fraction asymétrique du cristal contient deux molécules. Les résultats de cette étude seront décrits dans la deuxième partie de ce travail.

Nous tenons à remercier M. H. KÄGI, qui a préparé ces sels sous forme cristalline.

Ce travail a été exécuté avec l'aide financière du FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

L'un de nous (R.F.B.) remercie le BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, INTERNATIONAL DIVISION, GENÈVE, et le FONDS DU CENTENAIRE DE L'E.P.F. de l'octroi d'une bourse de recherche.

SUMMARY

The unit cells and space groups of six salts of cyclononylamine (chloride, bromide, iodide, sulphate, selenate, and perchlorate) have been determined by X-ray analysis. All the compounds, except the selenate which is probably disordered, contain more than one molecule in the asymmetric crystal unit.

Laboratoire de chimie organique,
Ecole Polytechnique Fédérale, Zurich