

2. Les structures de cycles de taille moyenne

II. La structure cristalline et moléculaire du bromure de cyclononylammonium

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

(13. X. 59)

Afin d'obtenir des indications ayant trait à la conformation du cycle du cyclononane, nous avons déterminé la structure cristalline et moléculaire du bromure de cyclononylammonium, $C_9H_{20}NBr$ ($M = 222,2$).

1. Données cristallines. Les cristaux se présentent dans le système monoclinique, sous forme d'aiguilles incolores et bien formées, allongées suivant c . Les dimensions $a \sin \beta$ et b de la maille élémentaire ont été obtenues d'un cliché de WEISSENBERG d'équateur ($l = 0$) sur lequel on avait superposé le diagramme de diffraction d'un fil d'aluminium. Un cliché de rotation a donné la dimension c . Nous avons employé la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les dimensions de la maille élémentaire sont les suivantes: $a = 27,36 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b = 11,88 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 6,67 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $\beta = 92^\circ 46' \pm 10'$.

Les extinctions systématiques caractérisent le groupe spatial $P2_1/n$ (C_{2h}^5).

La maille élémentaire ($U = 2170 \text{ \AA}^3$) contient 8 molécules (densité calculée, $1,360 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; densité mesurée par flottaison, $1,368 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Il y a donc deux molécules A et B dans la fraction asymétrique, et aucune symétrie moléculaire n'est demandée. Le nombre d'électrons dans la maille élémentaire, $F(000) = 928$. Les coefficients d'absorption de rayons X sont, pour la radiation $Cu K\alpha$ 48 cm^{-1} , et pour la radiation $Mo K\alpha$ 46 cm^{-1} .

2. Données d'intensités. Pour obtenir une estimation précise des intensités, la forme des cristaux nous a obligés à les orienter avec l'axe c parallèle, ou presque parallèle, à l'axe de rotation. Nous avons donc enregistré, par photographie, les taches de diffraction à trois dimensions en combinant la technique de WEISSENBERG avec celle de précession comme suit:

1. Nous avons enregistré les taches $(hk0)$, $(hk1)$, $(hk2)$ et $(hk3)$ avec une chambre intégrante de WEISSENBERG, en position d'équi-inclinaison, en employant la radiation $Cu K\alpha$. Le cristal utilisé était en forme d'aiguille très fine avec une section transversale presque carrée de $40 \mu \times 40 \mu$.

2. Avec le même cristal, nous avons enregistré les taches $(h01)$, $(h11)$, $(h21)$ et $(h31)$ sur clichés de précession de 30° en employant la radiation $Mo K\alpha$.

3. Quelques faibles taches supplémentaires, avec $\sin \theta/\lambda > 0,6$, ont été enregistrées avec la chambre de WEISSENBERG. A cet effet nous avons employé un cristal légèrement plus grand. Cependant, les intensités de ces taches n'étant contrôlées, en majeure partie, que par la contribution des atomes de brome, nous ne les avons pas utilisées dans les phases ultérieures de l'analyse.

Pour obtenir une gamme d'intensités suffisante, nous avons enregistré chaque diagramme de WEISSENBERG sur un paquet de quatre fils superposés. Nous avons exposé les clichés de précession pendant des temps de pose fixes en employant un tube de rayons X stabilisé.

Parmi les quelques 2500 taches de diffraction théoriquement accessibles avec la radiation $Cu K\alpha$, nous en avons enregistré 1450 dont l'intensité était mesurable. Leurs intensités ont été estimées par comparaison visuelle avec une échelle photographique. Ensuite nous avons vérifié quelques-unes de ces estimations avec un microdensitomètre; les mesures furent trouvées en accord avec les estimations visuelles.

Nous avons coordonné les intensités en comparant des réflexions équivalentes sur des couches différentes. Nous avons trouvé l'échelle absolue, d'abord par la méthode de WILSON¹), et ensuite en comparant les amplitudes de structure et facteurs de structure calculés d'ordre inférieur.

Les intensités ont été converties en amplitudes de structure au moyen des méthodes courantes. Aucune correction pour l'absorption n'a été appliquée. Les erreurs dues à l'absorption sont négligeables (environ 1%), étant donné la forme et les dimensions du cristal.

3. Détermination de la structure. – Puisque la fraction asymétrique du cristal contient 2 atomes de Br et 20 atomes légers, à part des hydrogènes, il a été possible de poursuivre la détermination de structure de façon directe, en utilisant la méthode de l'atome lourd. Les indications données ci-après présentent en premier lieu un intérêt technique.

Nous avons essayé d'abord de résoudre la structure seulement à partir des données bidimensionnelles. Les positions des Br furent trouvées à partir des projections

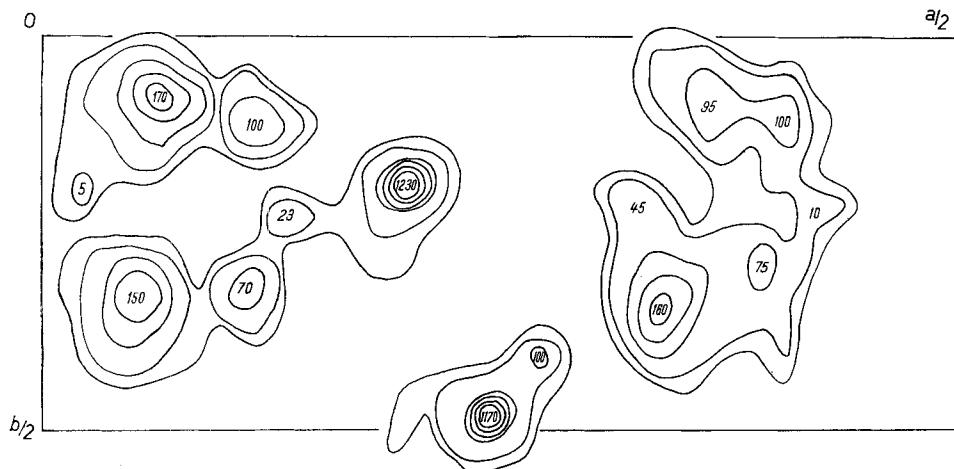


Fig. 1. Première projection de la densité électronique $\rho_1(x, y)$, obtenue avec les signes des contributions du Br.

Les courbes sont espacées arbitrairement. Les hauteurs des pics sont indiquées, à une échelle relative, par des chiffres.

de PATTERSON $P(u, v)$ et $P(u, w)$. Une synthèse préliminaire de FOURIER $\rho_1(xy)$ a été calculée en utilisant les signes des contributions des atomes de Br. Bien que la distribution générale des atomes légers fût évidente, cette synthèse (voir fig. 1), n'a pas permis, en raison de la superposition des atomes, de trouver un modèle unique pour la structure des cycles. De même, pour la synthèse préliminaire $\rho_1(x, z)$ nous n'avons pas trouvé une interprétation unique, bien que nous ayons considéré les deux projections ensemble. Aussi avons-nous utilisé les réflexions $(hk\bar{l})$ pour calculer les fonctions $C_1(x, y)$ et $S_1(x, y)$ ²), mais elles n'ont pas apporté de progrès dans l'analyse; elles n'ont confirmé en majeure partie que ce qui avait déjà été déduit de l'étude des projections.

N'ayant pas réussi à dériver une structure non-équivoque des données à deux dimensions, nous avons procédé au calcul d'une synthèse de FOURIER à trois dimen-

¹) A. J. C. WILSON, *Nature* 150, 152 (1942).

²) W. COCHRAN & H. B. DYER, *Acta crystallogr.* 5, 634 (1952).

sions $\varrho(x, y, z)$. Pour ce calcul nous avons employé environ 1000 termes avec $\sin\theta/\lambda < 0,4$. En raison des difficultés techniques que posent de tels calculs, il ne nous a pas été possible d'y inclure des termes d'ordre plus élevé. Toutefois, une comparaison des valeurs F_o et F_c a révélé qu'en effet la contribution des atomes légers aux facteurs

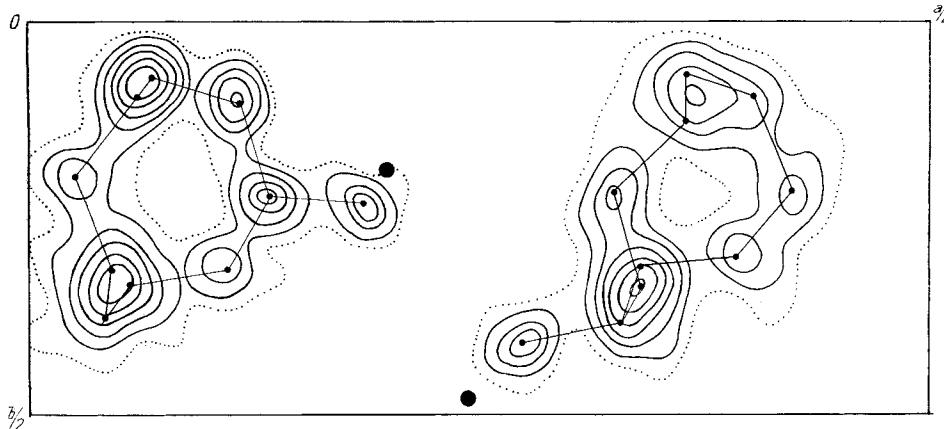


Fig. 2. *Projection de la densité électronique $\varrho_4 (x, y)$.*

Les contributions des atomes de Br étant soustraites des coefficients, ces atomes ne paraissent pas dans la projection. Leurs positions sont indiquées par les grands cercles noirs.

Les courbes d'égale densité sont espacées de $1 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2}$. La courbe pointillée correspond à la densité $1 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2}$. Les petits cercles indiquent les positions des atomes légers.

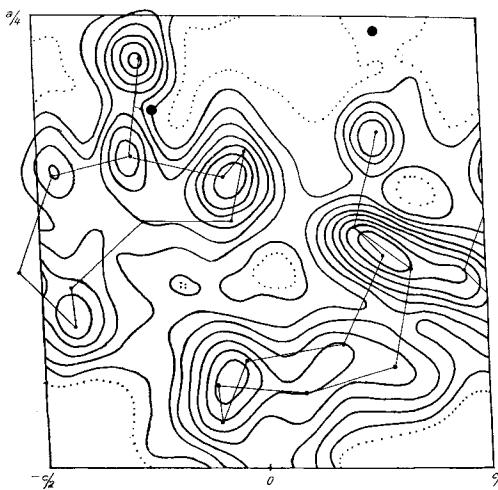


Fig. 3. *Projection de la densité électronique $\varrho_3 (x, z)$.*

Pour explication voir la légende de la fig. 2.

de structure doit être tout à fait négligeable aux valeurs de $\sin\theta/\lambda > 0,4$, et pour cette raison, aucune augmentation importante dans la résolution des atomes légers n'aurait résulté des termes additionnels.

L'examen de ρ (x, y, z), avec les projections à deux dimensions, nous a permis de dériver des structures plausibles pour chacun de deux cycles et leur groupe NH_3^+ adjoint. (C'était à cette phase de l'analyse que nous avons été convaincus de ce que les deux molécules indépendantes contenues dans la fraction asymétrique du cristal ne sont pas identiques). Le calcul consécutif des facteurs de structure, avec l'inclusion des contributions des atomes de Br, C et N, a donné pour R, défini comme suit

$$R = \Sigma |F_o - F_c| / \Sigma |F_o|,$$

une valeur de 0,25 contre celle de 0,35 obtenue avec les atomes de brome seuls (les réflexions absentes ont été ignorées lors de l'évaluation de R).

Etant donné le grand travail nécessaire pour continuer l'analyse par des méthodes à trois dimensions ainsi que les moyens inadéquats à notre disposition pour effectuer de tels calculs, nous avons continué l'analyse avec les données à deux dimensions complètes, tout en employant le modèle de la structure obtenue de ρ (x, y, z) comme

Tableau 1. *Coordonnées fractionnelles et facteurs de température pour les atomes de la fraction asymétrique*

Type	x/a	y/b	z/c	B	$\sigma(x) = \sigma(y)$	$\sigma(z)$
Br 1	0,1981	0,1885	0,2630	4,9 Å ²	0,002 Å	0,002 Å
Br 2	0,2426	0,4805	0,7670	4,9	0,002	0,002
<i>Molécule A</i>						
N	0,1854	0,2319	0,7659	6,0	0,010	0,012
C 1	0,1330	0,2239	0,7039	6,0	0,012	0,014
C 2	0,1100	0,3168	0,8286	6,0	0,012	0,014
C 3	0,0555	0,3380	0,7842	7,5	0,014	0,015
C 4	0,0409	0,3827	0,5790	8,5	0,016	0,017
C 5	0,0454	0,3161	0,3845	10,5	0,020	0,020
C 6	0,0253	0,1974	0,3916	10,5	0,020	0,020
C 7	0,0583	0,0994	0,4480	7,5	0,014	0,015
C 8	0,0676	0,0711	0,6693	7,5	0,014	0,015
C 9	0,1171	0,1048	0,7676	6,0	0,012	0,014
<i>Molécule B</i>						
N	0,2733	0,4111	0,2721	6,0	0,10	0,012
C 1	0,3268	0,3876	0,2888	8,5	0,016	0,017
C 2	0,3385	0,3405	0,0812	8,5	0,016	0,017
C 3	0,3241	0,2181	0,0316	8,5	0,016	0,017
C 4	0,3638	0,1288	0,0699	9,0	0,017	0,018
C 5	0,3642	0,0672	0,2684	9,0	0,017	0,018
C 6	0,4020	0,0967	0,4336	10,5	0,020	0,020
C 7	0,4235	0,2184	0,4277	10,5	0,020	0,020
C 8	0,3923	0,3026	0,5512	8,5	0,016	0,017
C 9	0,3391	0,3120	0,4700	8,5	0,016	0,017

point de départ. Nous avons donc exécuté plusieurs projections supplémentaires (surtout du type $F_o - F_c$) afin d'améliorer la localisation des atomes légers.

La fig. 2 montre la projection ρ_4 (x, y) dans laquelle les contributions des atomes de brome ont été soustraites des coefficients afin d'évincer tout effet de diffraction dû à l'atome lourd. La projection correspondante ρ_3 (x, z) est indiquée dans la fig. 3.

Tableau 2. Valeurs de F_o et F_c , basées sur les coordonnées du Tableau I pour les $hk0$, $hk1$, $hk2$ et $hk3$, réflexions avec $\sin\theta/\lambda < 0,4$

(Par inadvertance, les réflexions signifiées par une étoile étaient omises du calcul)

Ensuite nous avons ajusté quelque peu les coordonnées des atomes légers afin d'éliminer les anomalies éventuelles causées par l'omission des atomes d'hydrogène, en calculant les facteurs de structure employés pour ces calculs. Ces coordonnées modifiées ont été employées pour un deuxième calcul des facteurs de structure (hkl) jusqu'à $\sin\theta/\lambda = 0,4$. Il en résulta pour R une valeur de 0,14. Ces facteurs de structure ont été employés pour calculer une synthèse ($F_o - F_c$) à trois dimensions D (x, y, z), dont nous avons tiré les coordonnées atomiques finales. La valeur correspondante de R est 0,13.

Pour le calcul des facteurs de structure, nous avons utilisé les fonctions de BERGHUIS *et. al.* pour le carbone et l'azote³⁾ et la fonction de THOMAS & UMEDA pour le brome⁴⁾. Les facteurs de température isotropiques ont été employés et les valeurs des exposants B pour chaque atome, ainsi que les valeurs définitives des coordonnées atomiques sont données dans le tableau 1.

Les valeurs des facteurs de structure, calculées de ces coordonnées, sont indiquées dans le tableau 2.

Les calculs des facteurs de structure et des synthèses de FOURIER ont été faits avec la machine à calculer électronique ERMETH de la Section de Mathématiques Appliquées de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich.

4. Description de la structure. — Pour chacune des deux molécules nous avons calculé les longueurs des liaisons et les angles de liaison à partir des coordonnées atomiques figurant au tableau 1. Ces valeurs sont données au tableau 3 et il-

Tableau 3. *Longueurs de liaison et angles de liaison pour les deux molécules de cyclononylamine*

<i>Molécule A</i>		<i>Molécule B</i>		<i>Molécule A</i>		<i>Molécule B</i>	
C ₁ -C ₂	1,536 Å	C ₇ -C ₈	1,574 Å	C ₁ -C ₂ -C ₃	115,8°	C ₇ -C ₈ -C ₉	113,0°
C ₂ -C ₃	1,528	C ₈ -C ₉	1,533	C ₂ -C ₃ -C ₄	116,7°	C ₇ -C ₈ -C ₉	119,4°
C ₃ -C ₄	1,506	C ₉ -C ₁	1,532	C ₃ -C ₄ -C ₅	124,1°	C ₉ -C ₁ -C ₂	116,7°
C ₄ -C ₅	1,531	C ₁ -C ₂	1,543	C ₄ -C ₅ -C ₆	114,2°	C ₁ -C ₂ -C ₃	118,3°
C ₅ -C ₆	1,516	C ₂ -C ₃	1,539	C ₅ -C ₆ -C ₇	120,8°	C ₂ -C ₃ -C ₄	116,6°
C ₆ -C ₇	1,511	C ₃ -C ₄	1,532	C ₆ -C ₇ -C ₈	118,8°	C ₃ -C ₄ -C ₅	117,2°
C ₇ -C ₈	1,525	C ₄ -C ₅	1,514	C ₇ -C ₈ -C ₉	117,4°	C ₄ -C ₅ -C ₆	120,0°
C ₈ -C ₉	1,530	C ₅ -C ₆	1,516	C ₈ -C ₉ -C ₁	112,1°	C ₅ -C ₆ -C ₇	116,1°
C ₉ -C ₁	1,547	C ₆ -C ₇	1,563	C ₉ -C ₁ -C ₂	112,4°	C ₆ -C ₇ -C ₈	111,2°
C ₁ -N	1,476	C ₁ -N	1,490	C ₉ -C ₁ -N	105,4°	C ₉ -C ₁ -N	110,3°
				C ₂ -C ₁ -N	102,7°	C ₂ -C ₁ -N	104,3°

lustrées par la fig. 4. Les angles de torsion autour de ces liaisons sont indiqués au tableau 4. Les distances intermoléculaires obtenues sont données au tableau 5 et reproduites sur la fig. 5 qui, en même temps, montre la distribution des molécules dans la maille élémentaire.

³⁾ J. BERGHUIS, I. M. HAANAPPEL, M. POTTERS, B. O. LOOPSTRA, C. H. MACGILLAVREY & A. L. VEENENDAAL, *Acta crystallogr.* 8, 478 (1955).

⁴⁾ L. H. THOMAS & K. UMEDA, *J. chem. Physics* 26, 293 (1957).

Tableau 4. Angles de torsion autour des liaisons correspondantes dans les deux cycles indépendants

Molécule A		Molécule B		Moyenne
C ₁ -C ₂	-73°	C ₇ -C ₈	-61°	-67°
C ₂ -C ₃	-65°	C ₈ -C ₉	-81°	-73°
C ₃ -C ₄	67°	C ₉ -C ₁	78°	72°
C ₄ -C ₅	48°	C ₁ -C ₂	45°	46°
C ₅ -C ₆	-94°	C ₂ -C ₃	-95°	-94°
C ₆ -C ₇	86°	C ₃ -C ₄	95°	90°
C ₇ -C ₈	-104°	C ₄ -C ₅	-104°	-104°
C ₈ -C ₉	43°	C ₅ -C ₆	26°	34°
C ₉ -C ₁	84°	C ₆ -C ₇	90°	87°

Tableau 5. Distances intermoléculaires (jusqu'à 4 Å) dans le cristal du bromure de cyclononylammonium

N _A -Br-1	3,43 Å	N _B -Br-1	3,35 Å	C _{2A} -C _{6B} (V)	3,71 Å
N _A -Br-1 (I)	3,36	N _B -Br-2	3,54	C _{3A} -C _{6B} (V)	3,76
N _A -Br-2	3,34	N _B -Br-2 (III)	3,54	C _{4A} -C _{4A} (VI)	3,70
N _A -Br-2 (II)	3,59	N _B -Br-1 (IV)	3,40	C _{8A} -C _{8B} (II)	3,83
				C _{9A} -C _{8B} (II)	3,80

Les chiffres romains signifient les atomes qui se rapportent par symétrie aux atomes standard à (x, y, z), comme suit:

$$\begin{array}{ll}
 \text{I. } x, y, 1+z & \text{IV. } \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z \\
 \text{II. } \frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z & \text{V. } \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z \\
 \text{III. } x, y, -1+z & \text{VI. } -x, 1-y, 1-z
 \end{array}$$

Nous avons estimé les déviations standard des positions atomiques à partir de la synthèse D (x, y, z) en employant la méthode de COCHRAN⁵). L'écart quadratique moyen du gradient de la fonction étendue aux régions très éloignées des centres atomiques est de 0,27 e. Å⁻⁴. Pour les atomes de brome cette valeur correspond à une déviation standard estimée (d.s.e.) pour la position atomique à environ 0,002 Å. Etant donné la grande variation des facteurs de température (voir tableau 1), ainsi que les différences du degré de résolution dans la direction z par rapport aux directions x et y, les d.s.e. des atomes légers varient considérablement. Ainsi, les d.s.e. dans les directions x et y, pour un atome léger, vont de 0,012 Å (B = 6,0 Å²) à 0,020 Å (B = 10,0 Å²), et dans la direction z, dans le domaine équivalent, de 0,014 Å à 0,020 Å. Si l'on prend une d.s.e. de 0,017 Å, comme valeur moyenne pour une position atomique, cela donne pour une liaison C-C une d.s.e. en longueur d'environ 0,025 Å et pour un angle de liaison C-C-C une d.s.e. d'environ 1°15' ⁶).

Etant donné les effets de superposition dus aux assez grandes oscillations thermiques dans le cristal, ces valeurs sont sans doute sous-estimées, mais en l'absence d'une méthode plus précise pour l'estimation des erreurs, on peut les accepter, au besoin avec certaines réserves, pour la discussion ci-après.

La longueur moyenne des liaisons C-C est de 1,525 Å dans le cycle A, et de 1,539 Å dans le cycle B. Donc, aucune des variations dans les longueurs de liaison

⁵) W. COCHRAN, Acta crystallogr. 4, 81 (1951).

⁶) D. W. J. CRUICKSHANK & A. P. ROBERTSON, Acta crystallogr. 6, 698 (1953).

individuelles n'est significative, ni la différence entre les deux valeurs moyennes. De même, aucune des déviations de la valeur acceptée pour la liaisons C-C simple de 1,54 Å n'est significative.

La valeur moyenne pour l'angle C-C-C est de 116° 43'. Le cycle A en particulier révèle des déviations assez grandes et peut-être significatives entre la valeur moyenne et les valeurs individuelles. Cependant, il est plus important de noter la différence significative entre la valeur moyenne et la valeur de l'angle tétraédral.

Les longueurs des liaisons C-N sont de 1,48 et 1,49 Å, ce qui correspond aux valeurs obtenues d'habitude pour des liaisons simples entre des atomes de carbone aliphatiques et des groupes NH_3^+ . Par exemple, dans le bromure de monoéthylammonium⁷⁾ on a obtenu une valeur C-N de 1,499 Å ($\pm 0,012$ Å).

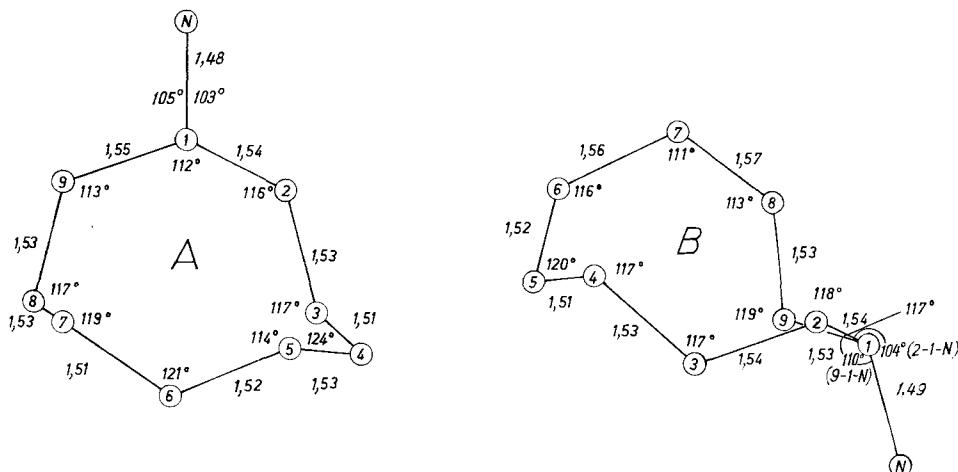


Fig. 4. Représentation des deux molécules du cyclononylammonium montrant les longueurs des liaisons et les valeurs des angles de liaison.

Chaque groupe NH_3^+ est entouré de quatre Br. Il est évident, selon la fig. 5, que dans chaque cas, trois des ions environnants sont arrangés en gros dans une disposition tétraédrale par rapport à la liaison C-N. Les distances N...Br en question (ainsi que les angles C-N-Br) sont de 3,36 Å (109°), 3,43 Å (82°) et 3,34 Å (120°) pour N_A , et de 3,54 Å (105°), 3,54 Å (105°) et 3,35 Å (119°) pour N_B . Il semble probable que ces distances correspondent aux liaisons hydrogène, N-H...Br, comme par exemple dans le bromure de monoéthylammonium, où les distances correspondantes sont de 3,37 Å et 3,38 Å (deux fois⁷⁾). Un tel système de liaisons hydrogène donnerait à chacun des groupes NH_3^+ une conformation décalée par rapport à l'atome de C voisin. En ce qui concerne le quatrième atome de Br autour de chaque N (N...Br, 3,59 Å pour N_A et 3,40 Å pour N_B), les directions N...Br sont moins favorables à la formation d'une liaison hydrogène. Pour rendre compte de l'observation de ces distances courtes il faut supposer qu'elles correspondent aux interactions normales N...Br.

⁷⁾ F. JELLINEK, Acta crystallogr. 11, 626 (1958).

Quant aux ions Br mêmes, ils sont distribués en couches bien définies, perpendiculaires à l'axe a et composées de deux réseaux interpénétrants. Le premier de ces réseaux, presque carré ($6,59 \times 6,67 \text{ \AA}$), est constitué par Br (1) et les ions y relatifs par symétrie. Le deuxième est composé de Br (2) et des ions y relatifs, et est rectangulaire ($5,96 \times 6,67 \text{ \AA}$). Br (2) se trouve à peu près au centre de son entourage d'ions

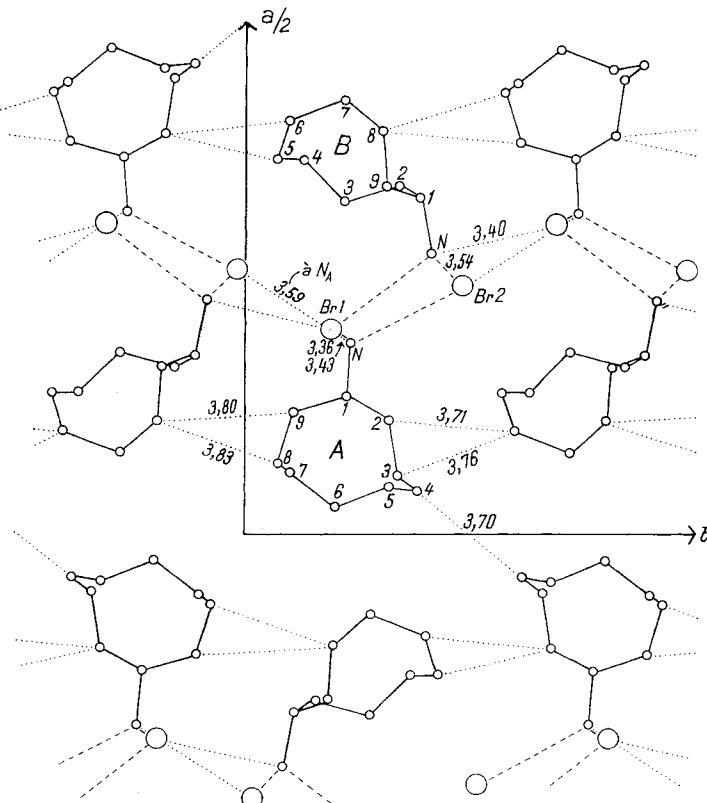


Fig. 5. Projection d'une partie de la structure du bromure de cyclononylammonium.

On a indiqué les distances intermoléculaires inférieures à 4 \AA . Les liaisons hydrogène sont indiquées par les lignes: ----- . Les molécules standard (à x , y , z) sont indiquées par les lettres A et B .

du type Br (1). Les ions Br (1) sont alternativement au-dessus et au-dessous des centres des rectangles de Br (2).

5. Comparaison des deux molécules indépendantes. — Notre analyse de structure a révélé que les distributions relatives des atomes dans les deux molécules indépendantes de bromure de cyclononylammonium dans la fraction asymétrique du cristal ne sont pas identiques. Cela a même été démontré par l'examen de la projection $\varrho_4 (x, y)$ (fig. 2), où on peut remarquer qu'en projection les deux cycles sont suffisamment semblables pour permettre une correspondance entre les atomes de carbone de chaque cycle et que la différence la plus évidente entre les deux cycles est la position d'attache du groupe NH_3^+ .

Une description plus détaillée des deux cycles peut être faite sur la base des distances C-C, des angles C-C-C ainsi que des angles de torsion autour des liaisons C-C. Ainsi qu'il a été mentionné dans la section précédente, les écarts des distances C-C individuelles de leurs valeurs moyennes, et les écarts de leurs moyennes de la valeur pour la liaison C-C simple de 1,54 Å, ne sont pas significatifs. L'écart des angles de liaison par rapport à leur valeur moyenne, surtout dans le cycle *A*, est légèrement plus grand que prévu d'après les fluctuations statistiques. Il n'est donc pas possible d'exclure une variation réelle dans les angles de liaison, cependant il est également possible que les déviations standard aient été sous-estimées quelque peu. D'autre part, l'angle C-C-C moyen de 116° 43' est certainement plus grand que l'angle tétraédral, étant donné que sa valeur est associée avec une déviation standard estimée à environ 0,4°.

Cette valeur doit être comparée, toutefois, non avec l'angle tétraédral du méthane, mais avec l'angle C-C-C des chaînes polyméthyléniques dont la valeur se trouve entre 110° et 117°. Par exemple, on a trouvé une distance moyenne de 2,54 Å entre chaque second atome de C dans une paraffine normale⁹⁾, de 2,52 Å dans l'acide laurique⁸⁾, et de 2,61 Å dans le laurate de sodium¹⁰⁾, ce qui correspond à des angles C-C-C de 111°, 110° et 116° respectivement. Dans le tétradécanamide¹¹⁾ les valeurs des angles C-C-C varient entre 113° et 117°. L'angle C-C-C moyen dans l'amino-11-décanoïque¹²⁾ est de 112° 40', et il mesure 112,0° dans l'hexatriacontane¹³⁾. L'angle C-C-C moyen dans notre cas est donc légèrement plus grand que les angles mesurés dans les chaînes polyméthyléniques.

Les angles de torsion autour des liaisons C-C, indiqués dans le tableau 4, confirment que les deux cycles sont suffisamment semblables pour permettre d'établir une correspondance entre les atomes de carbone de chaque cycle. On peut remarquer que, grâce à l'absence d'éléments de symétrie dans les cycles, les paires d'atomes correspondants peuvent être choisies seulement d'une manière car, évidemment, la corrélation entre les angles de torsion serait détruite par tout changement de la disposition relative des éléments du tableau 4.

La déviation standard pour un angle de torsion autour de la liaison centrale d'un système de quatre atomes A, B, C, D est donnée approximativement par

$$\sigma^2(\psi) = \frac{\sigma^2(A) + \sigma^2(B)}{(AB)^2 \sin^2(ABC)} + \frac{\sigma^2(C) + \sigma^2(D)}{(CD)^2 \sin^2(BCD)},$$

où $\sigma^2(A)$ est la déviation standard pour la position de l'atome A etc. Pour les cycles, nous avons $AB \sim CD \sim 1,54$ Å et $ABC \sim BCD \sim 117^\circ$. Si nous admettons 0,02 Å comme déviation standard pour la position de tous les atomes, nous avons

$$\sigma(\psi) = \frac{0,04}{1,54 \sin 117^\circ} = 0,029 \text{ rad.} = 1,7^\circ.$$

Les écarts des angles de torsion correspondants, que nous avons trouvés pour les deux cycles (tableau 4), sont donc nettement significatifs, au moins dans quelques cas.

⁸⁾ V. VAND, W. M. MORLEY & T. R. LOMER, *Acta crystallogr.* 4, 324 (1951).

⁹⁾ B. K. VAINSHTEIN & Z. G. PINSKER, *Dokl. Akad. Sci. U.S.S.R.* 72, 53 (1950).

¹⁰⁾ W. M. MORLEY & V. VAND, *Nature* 163, 285 (1949).

¹¹⁾ J. D. TURNER & E. C. LINGAFELTER, *Acta crystallogr.* 8, 551 (1955).

¹²⁾ A. SHIMADA, Y. OKAYA & M. NAKAMURA, *Acta crystallogr.* 8, 819 (1955).

¹³⁾ H. M. M. SHEARER & V. VAND, *Acta crystallogr.* 9, 379 (1956).

Par conséquent, les squelettes des deux cycles ne sont pas parfaitement identiques l'un à l'autre, bien qu'ils soient assez semblables quant aux conformations autour des liaisons correspondantes. Que de telles différences puissent se présenter est peut-être à prévoir en raison des différences des entourages des deux molécules indépendantes dans le cristal, et de la faible différence d'énergie liée aux petites variations des angles de torsion.

Les écarts des angles de torsion correspondants sont néanmoins assez petits pour nous permettre de décrire le cycle du cyclononylamine comme un seul conformère, avec des angles de torsion intermédiaires entre ceux des cycles particuliers et avec un angle de liaison de 117°. Nous nous sommes servis d'un tel modèle pour le dessin de la figure 6.

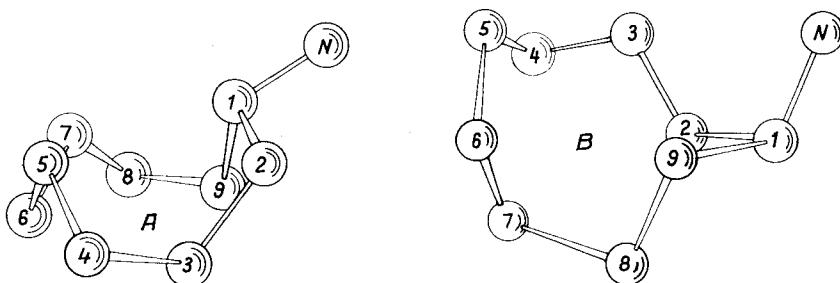


Fig. 6. *Les deux molécules indépendantes (A et B) de cyclononylammonium*

Les squelettes des deux cycles sont basés sur un seul et même modèle (C-1 (A) \sim C-7 (B), C-4 (A) \sim C-1 (B)), mais sont dessinés en diverses orientations

Pourtant, la différence la plus importante entre les deux cycles ne réside pas dans ces petites différences conformationnelles mais dans la position d'attachement du groupe NH_3^+ au cycle. Cela ressort de la figure 6. Les deux dessins correspondent à une seule et même conformation du cycle (C-1 et C-4 du cycle A correspondent respectivement à C-7 et C-1 du cycle B). Dans le cycle A, la liaison C-1-N est presque antiplanaire par rapport aux deux liaisons C-3-C-2 et C-8-C-9. La disposition des liaisons à ce côté de la molécule est pareille à celle d'un dérive équatorial du cyclohexane. Dans le cycle B, d'autre part, C-1-N est presque antiplanaire par rapport à C-8-C-9, mais elle est presque syn-gauche par rapport à C-3-C-2. Cette disposition des liaisons est tout à fait différente de celle particulière à n'importe quel type dérivé du cyclohexane. Il est ainsi évident que l'entourage des groupes NH_3^+ est tout à fait différent dans l'un et l'autre type de molécule (resp. A et B). L'on doit, par conséquent, considérer les deux molécules indépendantes A et B de la cyclononylamine comme deux isomères conformationnels.

Le fait plutôt inhabituel que deux molécules structurellement différentes d'une seule substance se trouvent ensemble dans un seul cristal a été récemment mentionné par d'autres auteurs. SÖRUM¹⁴⁾ a trouvé dans la structure du bromhydrate d'acétylcholine deux formes de l'ion acétylcholine, l'une étendue et l'autre caractérisée par une conformation antiplanaire de la liaison C-N(CH₃)₃ par rapport à la liaison C-O

¹⁴⁾ H. SÖRUM, *Acta chem. scand.* 13, 345 (1959).

estérifiée. A la suite d'une étude de la L-valine par les méthodes d'infrarouge et des rayons X, TSUBOI a postulé l'existence de deux isomères dans les cristaux de cette substance¹⁵⁾. YOSHINO¹⁶⁾ a émis l'hypothèse d'un équilibre dynamique entre les formes *aa* et *ee* du *trans*-dichloro-1,4-cyclohexane à l'état cristallin. Signalons finalement que chacun des sels que nous avons décrits dans le premier mémoire de cette série de travaux¹⁷⁾ a au moins deux molécules dans la fraction asymétrique, et il semble tout à fait possible qu'il puisse y avoir encore d'autres conformations stables de la molécule de la cyclononylamine.

6. Positions des atomes d'hydrogène. — Dans la fonction $D(x, y, z)$ nous avons remarqué des pics de densité électronique d'environ $0,2 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ qui se trouvent en gros aux positions probables pour quelques-uns des atomes d'hydrogène. La hauteur calculée pour un tel pic (en supposant que $B \sim 14 \text{ \AA}^2$ et n'utilisant que des données jusqu'à $\sin\theta/\lambda = 0,4$) est de $0,25 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, mais la déviation standard pour la densité électronique dans $D(x, y, z)$, calculée selon CRUICKSHANK¹⁸⁾ est de $0,22 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. Cette valeur est une moyenne pour la maille entière. Dans les régions très éloignées des atomes de Br, on peut supposer qu'elle pourrait être légèrement plus petite. Néanmoins, on serait évidemment malavisé de mettre trop de confiance dans le placement des hydrogènes exclusivement sur la base de la fonction $D(x, y, z)$.

Il est tout de même raisonnable d'estimer les positions des atomes d'hydrogène attachés aux carbones, en supposant que les quatre liaisons formées à chaque C sont disposées selon la symétrie C_{2v} , avec un choix approprié pour l'angle H-C-H. Nous avons fait ce calcul avec C-H = $1,1 \text{ \AA}$ et H-C-H = 104° . Cette valeur (plutôt que $109^\circ 28'$) pour l'angle a été choisie pour compenser l'accroissement de l'angle C-C-C moyen par rapport à l'angle tétraédral normal. Nous avons indiqué au tableau 6, la densité électronique observée à ces positions calculées. On voit que pour 23 des 34 sites, la densité doit être au moins $0,2 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, et que seulement pour 3 des positions calculées la densité est en fait négative. Cet accord entre notre calcul et les détails de la fonction $D(x, y, z)$ est satisfaisant¹⁹⁾.

L'arrangement des atomes d'hydrogène dans la molécule du cyclononane est illustré par la fig. 7. Les distances trans-annulaires les plus petites se trouvent dans deux triangles, l'un au-dessus, l'autre au-dessous, du plan moyen du cycle. Ces distances, basées sur les coordonnées calculées pour les hydrogènes, sont indiquées dans la figure. Il faut remarquer qu'en raison de l'inexactitude du modèle les distances sont estimées seulement grossièrement. Il est quand même évident qu'il y a des distances trans-annulaires (1:4 et 1:5) de $1,8\text{--}2,1 \text{ \AA}$, tandis que les distances (1:3) les plus courtes sont supérieures à $2,1 \text{ \AA}$.

A cause des perturbations produites par l'anisotropie des oscillations thermiques des atomes de Br voisins, il est impossible de trouver dans la fonction $D(x, y, z)$

¹⁵⁾ M. TSUBOI, Bull. chem. Soc. Japan 32, 305 (1959).

¹⁶⁾ T. YOSHINO, J. chem. Physics 23, 1974 (1955).

¹⁷⁾ R. F. BRYAN & J. D. DUNITZ, Helv. 43, 1 (1960).

¹⁸⁾ D. W. J. CRUICKSHANK, Acta crystallogr. 2, 65 (1949).

¹⁹⁾ Les contributions des hydrogènes à quelques facteurs de structure de bas ordre ont été calculées. Elles produisaient une diminution significative pour R, de 0,122 à 0,106, pour les réflexions en question. Les variations les plus importantes se trouvent pour 200 ($F_H = +31,4$) et 400 ($F_H = -25,5$) conduisant à une amélioration frappante dans les deux cas (voir Tableau 2).

des pics qui correspondraient aux hydrogènes des groupes NH_3^+ . Mais si notre identification des liaisons hydrogène (cf. fig. 5) se révèle être correcte, ces atomes d'hydrogène sont décalés par rapport à l'atome de C voisin (voir chapitre 4).

Tableau 6. *Coordonnées fractionnelles calculées pour les atomes d'hydrogène. La colonne (d) indique la densité électronique observée dans la fonction D (x, y, z)*

	x/a	y/b	z/c	d ($\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)
<i>Molécule A</i>				
H 1	0,122	0,236	0,546	0,35
H 2a	0,129	0,395	0,802	0,35
H 2b	0,115	0,294	0,986	0,20
H 3a	0,043	0,398	0,894	- 0,15
H 3b	0,036	0,259	0,803	0,35
H 4a	0,062	0,459	0,561	0,02
H 4b	0,002	0,405	0,584	0,20
H 5a	0,026	0,361	0,264	0,08
H 5b	0,084	0,311	0,352	0,30
H 6a	0,009	0,179	0,243	0,37
H 6b	- 0,004	0,198	0,498	0,10
H 7a	0,042	0,025	0,375	0,00
H 7b	0,094	0,116	0,387	0,30
H 8a	0,064	- 0,020	0,685	0,00
H 8b	0,039	0,112	0,752	0,32
H 9a	0,145	0,044	0,725	0,33
H 9b	0,115	0,103	0,930	0,25
<i>Molécule B</i>				
H 1	0,347	0,466	0,311	0,30
H 2a	0,320	0,394	- 0,031	0,00
H 2b	0,378	0,347	0,067	0,25
H 3a	0,313	0,214	- 0,127	0,13
H 3b	0,293	0,196	0,121	0,40
H 4a	0,360	0,066	- 0,049	0,21
H 4b	0,399	0,170	0,060	- 0,10
H 5a	0,369	- 0,022	0,236	0,00
H 5b	0,328	0,080	0,329	0,45
H 6a	0,432	0,038	0,425	0,22
H 6b	0,385	0,086	0,577	0,20
H 7a	0,461	0,217	0,491	- 0,10
H 7b	0,424	0,247	0,272	0,30
H 8a	0,409	0,386	0,547	0,33
H 8b	0,392	0,274	0,706	0,22
H 9a	0,318	0,342	0,593	0,30
H 9b	0,327	0,227	0,429	0,31

7. Facteurs de température et distances intermoléculaires. - Le tableau 1 révèle des différences considérables entre les facteurs de température des divers atomes. Nous avons trouvé ces facteurs à partir de la valeur absolue de la fonction D (x, y, z) et de la courbure moyenne de celle-ci aux centres atomiques, sans tenir compte des effets d'anisotropie. Il est certain que quelques caractéristiques de la densité électronique de la fonction D (x, y, z) peuvent être attribuées aux effets des oscillations thermiques anisotropiques des atomes de Br et il n'y a pas de doute

que le facteur R actuel pourrait être réduit en grande partie par l'emploi de paramètres anisotropiques des oscillations thermiques pour le calcul des facteurs de structure.

Les valeurs B que nous avons mesurées pour les atomes légers ont probablement une exactitude d'environ 1 unité et montrent une variation systématique, B augmentant symétriquement avec la distance des atomes du groupe ionique NH_3^+ . Cette variation est spécialement frappante dans le cas du cycle A, pour lequel B va de $6,0 \text{ \AA}^2$ à $10,5 \text{ \AA}^2$. Etant donné que B dépend de l'amplitude d'oscillation de l'atome, cela implique que les atomes les plus éloignés du groupe ionique dans le cycle oscillent avec une amplitude plus grande que ceux qui sont près du groupe

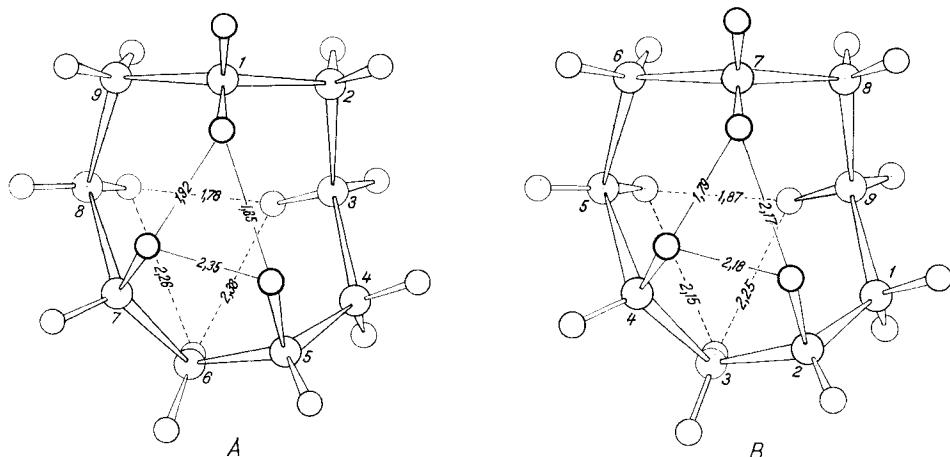


Fig. 7. Arrangement des hydrogènes dans la molécule de cyclononane.

Les distances inter-hydrogène les plus courtes sont indiquées pour les deux cycles (A et B).

NH_3^+ ; c'est-à-dire que le cycle devient moins rigide dans les parties éloignées du groupe ionique.

Un examen de la fig. 5 révèle qu'on peut considérer la structure du cristal comme constituée par des ions Br^- et NH_3^+ disposés en couches presque perpendiculaires à l'axe a , séparées par les cycles de cyclononane en contact entre eux-mêmes. Toutes les distances de contact en direction a sont supérieures à 4 \AA et sont du type homopolaire. Les atomes impliqués sont justement ceux dont les oscillations thermiques sont les plus fortes. Le cristal est donc composé de couches ioniques séparées par des couches plus ou moins «liquides».

8. Structure du cyclononane. — La structure que nous avons trouvée pour le cycle de cyclononane (fig. 6) est asymétrique et caractérisée par une prédominance des conformations presque syn-gauche. Des 18 angles de torsion que nous avons mesurés dans les deux cycles, 12 se trouvent compris entre 30° et 90° (syn-gauche = 60°), et 16, entre 25° et 95° . Il y a une seule conformation presque anti-gauche avec les angles de torsion de 104° et 105° dans les cycles A et B respectivement. Les angles de torsion les plus petits mesurent 42° dans le cycle A et 25° dans le cycle B, les conformations syn-planaires étant évitées. Tel semble être également le cas dans

les autres cycles de taille moyenne (cyclododécane²⁰) et dichlorhydrate de *trans*-diamino-1,6-cyclodécane²¹) étudiés jusqu'à présent dans ce laboratoire.

Un trait particulièrement frappant de la structure moléculaire est la disposition autour des deux liaisons adjointes aux atomes C-2_A, C-4_A, C-1_B et C-8_B illustrée dans la fig. 8a. Si les angles de torsion de ces deux liaisons mesuraient 60°, la disposition des atomes ressemblerait à celle qu'on trouve dans le cyclohexane (fig. 8b) mais avec la différence majeure que, dans le cyclohexane, les angles de torsion successifs sont en sens opposé (60° et 300°) tandis que dans le cyclononane ils se trouvent dans le même sens. En ce qui concerne l'énergie, la distribution illustrée par la fig. 8a devrait être au moins aussi favorable que celle du cyclohexane.

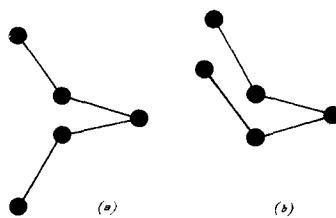


Fig. 8. Arrangement des liaisons.

- a) Cyclononane (+ syn-gauche, + syn-gauche);
- b) Cyclohexane (+ syn-gauche, - syn-gauche).

Nous nous attendons à ce qu'elle joue un rôle important dans les cycles aliphatiques de taille moyenne, étant donné qu'elle produit une séparation 1:5 d'environ 4,4 Å au lieu de 2,5 Å telle qu'on la trouve dans les distributions du type cyclohexane. Elle offre ainsi de la place pour les atomes de carbone additionnels complétant les cycles. Cette distribution apparaît, légèrement déformée, dans les deux formes du cycle du cyclononane dans ce cristal et, presque sans déformation, dans le dérivé du cyclodécane mentionné auparavant, de même très probablement dans le cyclododécane.

A partir des angles de torsion mesurés, nous avons estimé que la tension de PITZER²²) est d'environ 9,5 kcal·mol⁻¹ pour le cycle A et d'environ 13,3 kcal·mol⁻¹ pour le cycle B, relativement à celle du cyclohexane. La valeur thermochimique de l'énergie de tension du cyclononane par rapport au cyclohexane, est de 12,25 kcal·mol⁻¹ ($\pm 0,06$)²³). Cet accord est aussi bon que l'on pouvait s'y attendre, et il peut être même dû au hasard, vu que nous n'avons pas inclus la tension d'étirage des angles de liaison dans nos calculs²⁴). De plus, on peut objecter à l'emploi de la tension de

²⁰) J. D. DUNITZ & H. M. M. SHEARER, Helv. 43, 18 (1960).

²¹) J. D. DUNITZ & E. HUBER-BUSER, Résultats inédits.

²²) K. S. PITZER, Science 101, 672 (1945); H. KUHN, J. chem. Physics 15, 843 (1947).

²³) H. VAN KAMP, Thèse, Amsterdam 1957.

²⁴) Vu l'incertitude d'un choix pour l'angle d'équilibre C-C-C dans une chaîne polyméthylénique infinie, il est difficile d'estimer l'énergie attribuable à la tension d'étirage des angles de liaison dans le cyclononane. Comme on l'a mentionné dans le chapitre 5, les valeurs observées pour l'angle C-C-C dans plusieurs chaînes varient de 110° à 117°. Ainsi, l'énergie de tension d'étirage, associée à un angle moyen de 116° 43' dans l'anneau du cyclononane doit être plutôt petite. Puisqu'il est douteux que les écarts de cette valeur soient significatifs, la contribution des angles en question à l'énergie de tension est entachée du même doute.

PITZER pour la discussion de tels modèles, qu'elle ne prend en considération que les effets entre les groupes substitués aux atomes de carbone adjacents. Dans le conformère du cycle ainsi obtenu les effets principaux ne sont pas ceux entre les atomes d'hydrogène attachés aux atomes de carbone adjacents, mais sont plutôt ceux constitués par les interactions trans-annulaires qui peuvent fournir des contributions assez importantes à l'énergie.

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. pour l'octroi d'une bourse de recherche.

SUMMARY

The X-ray analysis of cyclononylamine hydrobromide has revealed that the asymmetric unit of this crystal contains two structurally different molecules. The carbon skeletons of these two molecules are asymmetric and, although closely similar in general arrangement, differ from one another in terms of bond angles and torsion angles. The observed C-C distances do not differ significantly from 1.54 Å; the C-C-C angles range from 111° to 124°, the mean value being 116° 43'. The torsion angles lie in the range 25° to 104°, syn-planar and anti-skew conformations being avoided in favour of nearly syn-skew. The most striking point of difference between the two independent molecules is the position of attachment of the amino group. The local environment of this group in one ring is quite different from that in the other. The two molecules are, in fact, conformational isomers of one another.

Laboratoire de chimie organique,
Ecole Polytechnique Fédérale, Zurich

3. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen

III. Die Struktur des Cyclododecans

von J. D. DUNITZ und H. M. M. SHEARER

(13. X. 59)

1. Einleitung. — Das Cyclododecan ist das kleinste bei Raumtemperatur kristallisierbare Cyclan. Es war Gegenstand einer von MÜLLER¹⁾ durchgeföhrten frühen RÖNTGEN-Untersuchung. MÜLLER schlug eine trikline Einheitszelle ($a = 7,84 \text{ \AA}$, $b = 5,44 \text{ \AA}$, $c = 7,82 \text{ \AA}$, $\alpha = 81,7^\circ$, $\beta = 64,0^\circ$, $\gamma = 81,0^\circ$) mit einer Moleköl pro Zelle vor. Er beschrieb die Molekölform als die eines abgeplatteten Ellipsoides. Er versuchte jedoch nicht, eine ausführlichere Analyse zu machen. Als Teil einer allgemeinen Studie der Strukturen einfacher Ringverbindungen wurde nun eine um-

¹⁾ A. MÜLLER, Helv. 16, 155 (1933).