

Etude Structurale des Cryptates.

I. Structure Cristalline et Moléculaire du 'Cryptate de Potassium' $C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot KI$

PAR D. MORAS, B. METZ ET R. WEISS

Institut de Chimie, Laboratoire de Cristallographie, BP 296/R8, 67008-Strasbourg-Cedex, France*

(Reçu le 25 octobre 1972, accepté le 20 novembre 1972)

Potassium 'cryptate' ($C_{18}H_{36}N_2O_6, K$)⁺I⁻ crystallizes in the monoclinic system with four molecules in a unit cell of symmetry $C2/c$ and dimensions $a = 14.424$ (3), $b = 8.334$ (2), $c = 20.638$ (4) Å, $\beta = 103.50$ (2)^o. Least-squares refinement of 1249 observed structure factors, measured on a Picker four-circle diffractometer, gave a residual of 0.046. The complex cation has D_3 symmetry. The alkali cation is located at the centre of the molecular cavity of the bicyclic ligand and is surrounded by all the eight heteroatoms of the ligand. The observed metal-heteroatom distances are in agreement with an electrostatic model. The metal-anion distances are all greater than 6.5 Å.

Introduction

Les cryptates sont les complexes formés par les diamino-hétéromacrobicycles et divers cations métalliques dans lesquels le cation est situé dans la cavité moléculaire du ligand (Dietrich, Lehn & Sauvage, 1969). L'importance de ces composés découle de trois propriétés essentielles: une grande sélectivité dans la complexation, la possibilité de dissoudre les sels de métaux alcalins et alcalino-terreux dans des solvants organiques, une grande réactivité des anions dans de telles solutions. Ces propriétés trouvent leur explication dans la structure particulière de ces composés, dont la détermination par les méthodes cristallographiques fait l'objet de ce travail.

Pour les ligands, nous adoptons une nomenclature explicite. Un ligand bicyclic est représenté par un nombre à trois chiffres entre parenthèses; chaque chiffre indique le nombre d'hétéroatomes sur chacune des chaînes comprises entre les deux atomes d'azote. Chaque hétéroatome est séparé du suivant par deux groupements méthyléniques. La Fig. 1 représente le ligand $C_{18}H_{36}N_2O_6$ ou (222). Un cryptate avec le ligand (222) sera noté (222, M)ⁿ⁺.

Le ligand (222) a été choisi comme base de cette étude essentiellement pour deux raisons: il est très symétrique et de ce fait favorable à l'interprétation des résultats structuraux et à son utilisation en tant que modèle, il forme un grand nombre de complexes stables avec les cations monovalents. Sa sélectivité vis-à-vis du cation K^+ est très grande.

Partie expérimentale

Le complexe, préparé à partir d'un mélange équimoléculaire de sel et de ligand dans le chloroforme, a été recristallisé dans l'acétone. L'analyse chimique est en accord avec la formule brute $C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot KI$. Les

cristaux se présentent sous la forme de plaquettes parallélépipédiques monocliniques, transparentes, allongées suivant la direction de l'axe cristallographique b .

L'étude radiocristallographique préliminaire a été effectuée sur chambre de précession à la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre. Les extinctions systématiques observées sont compatibles avec les groupes spatiaux Cc et $C2/c$. Les réflexions hkl avec $k+l=2n+1$ sont systématiquement affaiblies en raison d'une disposition particulière des atomes lourds.

Les données cristallographiques sont les suivantes:

$$\begin{array}{ll} a = 14,424 \text{ (3) \AA} & V = 2412,5 \text{ \AA}^3 \\ b = 8,334 \text{ (2)} & Z = 4 \\ c = 20,638 \text{ (4)} & M = 542,2 \\ \beta = 103,50 \text{ (2)}^\circ & D_o = 1,50 \pm 0,03 \end{array}$$

La densité a été mesurée par pycnométrie dans du xylène. La valeur de la masse volumique est de 1,485 g cm⁻³ pour quatre molécules par maille.

L'enregistrement de l'espace réciproque indépendant a été effectué sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Picker. [Un premier enregistrement avait été fait sur un diffractomètre automatique Pailred à la longueur d'onde du molybdène. Le cristal utilisé, roulé en cylindre et scellé dans un capillaire en verre de Lindemann, avait 0,33 mm de diamètre et 1,0 mm de long. Sur 2840 réflexions indépendantes mesurées (2θ maximum $\simeq 55^\circ$) 922 répondaient au critère $I \geq 3\sigma(I)$ (Metz, Moras & Weiss, 1971b).] Le cristal utilisé a été taillé en forme de cube d'arête approximative 0,20 mm et était scellé dans un capillaire en verre de Lindemann. Les données ont été recueillies à la longueur d'onde du molybdène ($\lambda Mo K\alpha = 0,71069$ Å). Après l'alignement du cristal, les coordonnées angulaires (2θ , ω et χ) de 12 réflexions indépendantes centrées automatiquement par l'appareil ont été retenues. Un affinement par moindres carrés à partir de ces données a permis de calculer la matrice d'orientation et les valeurs des paramètres cristallins avec leurs écarts-type.

* Equipe de recherche associée au CNRS (ERA no. 8).

Les intensités diffractées ont été recueillies en utilisant la technique de balayage $\theta-2\theta$ avec un angle de balayage en 2θ de $0,95^\circ$ de part et d'autre du pic de diffraction dû à $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Chaque tache a été mesurée avec une vitesse de 2° par min. Le fond continu a été mesuré pendant 20 sec de part et d'autre de chaque réflexion. Le faisceau primaire était filtré par un monochromateur au graphite ayant un rendement de 75%. L'angle de vue du foyer était de $1,3^\circ$. Le diamètre du collimateur était de 1 mm. Une gamme d'atténuateurs limitait le nombre des impulsions reçues par le compteur à scintillations à 10^4 par sec. Le discriminateur d'énergie centré sur le pic $K\alpha$ du molybdène laissait passer 98% du faisceau transmis. L'ouverture rectangulaire du compteur, placée à 25 cm du cristal, été ajustée par essais et erreurs sur les réflexions les plus intenses.

Afin de contrôler l'enregistrement, trois taches de référence ont été mesurées toutes les 100 réflexions. Le calcul de l'écart-type relatif sur leur intensité a permis de déterminer le coefficient de stabilité des mesures $S=0,01$. Les effets de l'absorption ont été négligés ($\mu=15,4 \text{ cm}^{-1}$); les valeurs extrêmes du coefficient de correction sont de 1,42 et 1,30.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Sur 3150 mesures, correspon-

nant à un angle de Bragg inférieur à 28° , 1254 réflexions répondant au critère $I \geq 3\sigma(I)$, ont été retenues. L'écart-type considéré a été calculé en admettant une distribution de Poisson. Le faible nombre de réflexions observables est dû à l'affaiblissement systématique des réflexions hkl telles que $k+l=2n+1$.

Détermination de la structure

Les affaiblissements systématiques observés (hkl avec $k+l=2n+1$) sont compatibles avec le groupe d'espace $C2/c$ avec l'atome d'iode placé sur un centre de symétrie $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. L'étude de la fonction de Patterson nous a permis de vérifier cette hypothèse et de constater que l'atome de potassium possédait également une cote particulière sur l'axe de symétrie d'ordre 2 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Les atomes du ligand ont été localisés sur des sections de densité électronique calculées en utilisant les signes déterminés par la contribution des atomes d'iode et de potassium. Les facteurs de diffusion ont été calculés d'après la relation de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) revue par Forsyth & Wells (1959). Les constantes utilisées ont été calculées par Moore (1963). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées aux atomes d'iode et de potassium avec les valeurs de Cromer (1965).

Après quatre cycles d'affinement avec des facteurs d'agitation thermique isotrope pour tous les atomes, l'indice R avait la valeur: $R = \frac{\sum | \Delta F |}{\sum | F_o |} = 0,077$. A ce stade, nous avons introduit les atomes d'hydrogène après calcul de leur position et vérification de leur présence sur un relevé de la fonction différence. Les facteurs d'agitation thermique isotrope de ces atomes (B_H) ont été déduits de ceux des atomes de carbone liés (B_C) par la formule $B_H = 1,6 B_C - 2,0$ de Goldstein, Seff & Trueblood (1968). L'affinement de la structure a été poursuivi avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes sauf les atomes d'hydrogène qui n'ont pas été affinés. Après trois cycles d'affinement, les déplacements sur les paramètres atomiques étaient tous inférieurs au dixième de l'écart-type.

Les affinements par moindres carrés (matrice totale) ont été réalisés sur IBM 360/65 à l'aide du programme

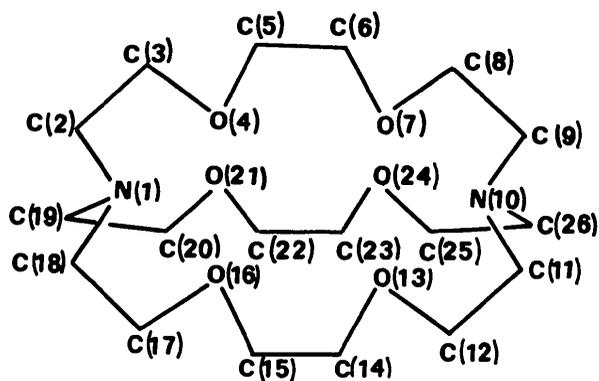


Fig. 1. Représentation schématique du ligand et nomenclature utilisée.

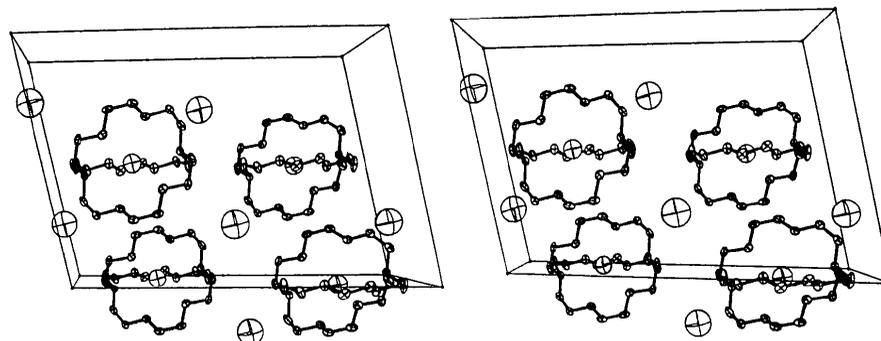


Fig. 2. Empilement des ions dans la maille cristalline (vue stéréoscopique).

SFLS-5 de Prewitt (1966). La pondération utilisée pour minimiser l'expression $\sum w(\Delta F)^2$ est égale à $4I/\sigma^2$ (Corfield, Doedens & Ibers, 1967). Le facteur de stabilité des mesures intervenant dans la formulation a été ajusté afin que la pondération réponde aux critères de Cruickshank (1965); il a été choisi égal à 0,07. Nous avons exclu de l'affinement toutes les réflexions ne répondant pas au critère $|\Delta F| < 6\sigma(F_o)$ (5 mesures sur 1254). Les indices de reliabilité R et $R_w = |\sum w(\Delta F)^2 / \sum wF_o^2|^{1/2}$ valent respectivement 0,046 et 0,063 pour les mesures prises en considération dans l'affinement, 0,047 et 0,068 pour l'ensemble des mesures.

Les plus grands résidus sur la dernière série différenciée valaient $0,6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont groupées dans les Tableaux 1 et 2. Les écarts-type, calculés à partir des éléments diagonaux de l'inverse de la matrice des équations normales, sont indiqués entre parenthèses.

Tableau 1. *Coordonnées relatives* ($\times 10^4$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
K	0	2499 (3)	2500
I	2500	2500	0
N(1)	476 (4)	2500 (10)	3932 (2)
C(2)	1507 (8)	2374 (19)	4142 (4)
C(3)	2078 (6)	3554 (14)	3858 (4)
O(4)	1826 (3)	3440 (8)	3151 (3)
C(5)	2261 (5)	4674 (11)	2860 (5)
C(6)	2036 (6)	4598 (12)	2146 (5)
O(7)	1066 (4)	4443 (7)	1845 (3)
C(8)	883 (7)	4427 (12)	1139 (4)
C(9)	- 100 (9)	3980 (19)	864 (5)
C(19)	15 (12)	1094 (16)	4145 (5)
C(20)	160 (7)	- 448 (11)	3861 (4)
O(21)	- 116 (4)	- 396 (6)	3155 (3)
C(22)	152 (7)	- 1774 (10)	2860 (5)

Description et discussion de la structure

La structure cristalline du cryptate de potassium est constituée par l'empilement de cations complexes (222, K)⁺ et d'anions I⁻ (Fig. 2; Johnson, 1965).

Cation complexe

Dans le cation complexe, le métal est situé au centre de la cavité formée par le polyéther macrobicyclique. Il est directement entouré par les huit hétéroatomes du bicycle. La conformation du (222) est *endo-endo* (les doublets de l'azote sont à l'intérieur de la cavité et sont dirigés vers le cation). Le cation complexe est représenté sur la Fig. 3.

La symétrie du (222) et donc de l'ensemble du cation complexe, déduite de la symétrie cristalline et de l'analyse des distances entre atomes de chaînes différentes (Tableau 3) et des angles dièdres (Tableau 5) est D_3 . A la différence de ce qui a été observé avec le ligand monocyclique (22) par Moras, Metz, Herczeg & Weiss (1972) cette symétrie est le résultat de la complexation. La structure cristalline du (222) libre a en effet montré que celui-ci ne possède aucune symétrie et que les doublets des atomes d'oxygène ne sont pas tous dirigés vers l'intérieur de la cavité (Weiss, Metz & Moras, 1970). Un certain nombre de distances caractéristiques traduisent les modifications: la distance N-N passe de 6,87 à 5,75 Å, les distances entre atomes d'oxygène voisins mais de chaînes différentes varient entre 3,74 et 4,70 Å dans le (222) libre, alors qu'elles sont équivalentes dans le complexe [4,251 (7), 4,256 (7) et 4,259 (7) Å]. La complexation entraîne également d'importantes variations pour certains angles de torsion. Les valeurs pour les liaisons O(7)-C(8) et O(16)-C(17) passent de -92 environ à 170°, et pour la liaison O(21)-C(20) de -109 à 170°. Les atomes d'oxygène passent des formes anti dans le ligand libre à des formes gauches (52° en moyenne) dans le complexe. Les autres angles dièdres sont peu modifiés.

Entourage du potassium

L'atome de potassium est coordonné aux seuls hétéroatomes du (222). Les six atomes d'oxygène sont situés aux sommets d'un prisme trigonal déformé, intermédiaire entre le prisme et l'antiprisme. Les deux atomes d'azote surmontent les deux faces triangulaires du prisme. La symétrie du polyèdre de coordination est la

Tableau 2. *Facteurs d'agitation thermique anisotrope*

$$f = f_0 \exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})].$$

$$B_{eq} = \frac{4}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 - 2\beta_{12}ab - 2\beta_{13}ac - 2\beta_{23}bc).$$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq} (Å ²)
K	0,00428 (7)	0,01178 (21)	0,00196 (3)	0,000	0,00065 (4)	0,00	3,27
I	0,00712 (4)	0,01958 (12)	0,00428 (2)	-0,00005 (8)	0,00143 (2)	-0,00005 (7)	5,96
N(1)	0,0070 (3)	0,0195 (9)	0,0022 (1)	0,0002 (8)	0,0009 (2)	-0,0005 (5)	4,87
C(2)	0,0099 (7)	0,0640 (41)	0,0028 (2)	-0,0073 (15)	-0,0014 (3)	0,0026 (10)	10,52
C(3)	0,0066 (5)	0,0383 (24)	0,0035 (2)	-0,0028 (10)	0,0004 (3)	-0,0019 (7)	7,28
O(4)	0,0062 (3)	0,0269 (11)	0,0035 (2)	-0,0044 (5)	0,0003 (2)	0,0000 (4)	6,14
C(5)	0,0056 (4)	0,0201 (15)	0,0062 (4)	-0,0037 (7)	0,0003 (3)	0,0011 (6)	6,87
C(6)	0,0061 (5)	0,0285 (19)	0,0058 (4)	-0,0024 (8)	0,0023 (3)	0,0039 (7)	7,17
O(7)	0,0075 (3)	0,0279 (12)	0,0037 (2)	-0,0051 (5)	0,0018 (2)	0,0014 (4)	6,46
C(8)	0,0110 (6)	0,0282 (19)	0,0033 (2)	-0,0048 (10)	0,0028 (3)	0,0010 (6)	7,02
C(9)	0,0157 (11)	0,0498 (35)	0,0026 (3)	-0,0057 (17)	-0,0005 (4)	0,0055 (8)	10,56
C(19)	0,0266 (15)	0,0329 (24)	0,0031 (3)	-0,0132 (18)	0,0044 (6)	0,0002 (7)	11,36
C(20)	0,0126 (7)	0,0194 (16)	0,0033 (3)	-0,0008 (9)	-0,0002 (3)	0,0026 (6)	7,19
O(21)	0,0111 (4)	0,0146 (8)	0,0036 (2)	0,0000 (5)	0,0014 (2)	0,0011 (3)	6,21
C(22)	0,0098 (6)	0,0125 (10)	0,0058 (3)	0,0013 (8)	0,0029 (4)	0,0018 (5)	6,62

même que celle de tout le cation complexe (D_3), l'axe 3 passant par les atomes d'azote et le métal. L'angle de torsion α entre les faces triangulaires du prisme est égal à $22,53^\circ$. La distance d entre ces faces est égale à $2,65 \text{ \AA}$ (Fig. 4). Les autres grandeurs caractérisant le polyèdre sont réunies dans les Tableaux 3 et 4.

Tableau 3. Distances intramoléculaires en \AA

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

K—N(1)	2,874 (4)	N(1)—C(19)	1,465 (16)
K—O(4)	2,776 (4)	C(19)—C(20)	1,448 (16)
K—O(7)	2,789 (6)	C(20)—O(21)	1,419 (9)
K—O(21)	2,790 (5)	O(21)—C(22)	1,396 (10)
N(1)—C(2)	1,452 (11)	C(22)—C(23)	1,446 (16)
C(2)—C(3)	1,488 (16)	N(1)—O(4)	2,910 (8)
C(3)—O(4)	1,423 (10)	N(1)—O(16)	2,912 (9)
O(4)—C(5)	1,409 (11)	N(1)—O(21)	2,913 (8)
C(5)—C(6)	1,435 (14)	O(4)—O(7)	2,790 (7)
C(6)—O(7)	1,398 (9)	O(21)—O(24)	2,800 (7)
O(7)—C(8)	1,420 (10)	O(4)—O(21)	4,251 (7)
C(8)—C(9)	1,448 (16)	O(4)—O(16)	4,256 (7)
C(9)—N(10)	1,449 (16)	O(16)—O(21)	4,259 (7)

Tableau 4. Angles de valence en degrés

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

C(2)—N(1)—C(18)	113,7 (6)	K—N(1)—C(2)	106,84 (27)
C(2)—N(1)—C(19)	111,0 (7)	K—N(1)—C(18)	106,41 (28)
C(18)—N(1)—C(19)	111,5 (6)	K—N(1)—C(19)	106,98 (30)
N(1)—C(2)—C(3)	117,2 (5)	K—O(4)—C(3)	120,13 (24)
C(2)—C(3)—O(4)	109,1 (5)	K—O(4)—C(5)	117,78 (23)
C(3)—O(4)—C(5)	110,8 (5)	K—O(7)—C(6)	116,53 (24)
O(4)—C(5)—C(6)	112,9 (5)	K—O(7)—C(8)	120,01 (25)
C(5)—C(6)—O(7)	115,0 (5)	K—O(21)—C(20)	119,34 (24)
C(6)—O(7)—C(8)	112,6 (6)	K—O(21)—C(22)	116,48 (23)
O(7)—C(8)—C(9)	109,6 (6)		
C(8)—C(9)—N(10)	120,3 (6)		
N(1)—C(19)—C(20)	118,0 (5)		
C(19)—C(20)—O(21)	110,9 (6)		
C(20)—O(21)—C(22)	112,6 (5)		
O(21)—C(22)—C(23)	113,5 (6)		

Les longueurs des liaisons K—N et K—O, respectivement égales à $2,874 (4)$ et $2,785 (3) \text{ \AA}$ sont pratiquement identiques à la somme des rayons de van der

Waal des atomes d'azote ou d'oxygène et du rayon ionique du potassium (respectivement $2,88$ et $2,78 \text{ \AA}$). Les distances K⁺—O sont comparables à celles qui ont été trouvées dans d'autres complexes où le potassium possède le même nombre de coordination (McAdam, Currie & Speakman, 1971; Dobler, Dunitz & Kilbourn, 1969).

Afin de relier les variations de longueur à la force des liaisons, nous avons comparé les distances trouvées à celles obtenues en ajoutant le rayon ionique du cation au rayon de van der Waals de l'hétéroatome. Nous admettons que, pour des interactions du type électrostatique, les distances de référence ainsi obtenues correspondent à une énergie de rupture maximum pour les liaisons considérées. Parmi les différentes tables de rayons ioniques, celle de Pauling (1960), révisée par Ahrens (1952) a été choisie comme base de comparaison en raison du grand accord avec l'ensemble de nos résultats structuraux. Les conclusions qualitatives que l'on peut déduire sur la stabilité des cations complexes concordent avec les mesures effectuées par d'autres méthodes (Lehn & Sauvage, 1971). On peut remarquer que les rayons ioniques déterminés par Zachariasen (1956) ainsi que ceux tabulés par Shannon & Prewitt (1969) conduisent pratiquement aux mêmes résultats. Par contre, les valeurs obtenues à partir des sections de densité électronique n'ont pas été retenues, soit parce qu'elles sont incomplètes (Morris, 1968), soit parce qu'elles ne permettent pas de tirer des conclusions compatibles avec nos résultats (Ladd, 1968).

Interaction avec l'anion

La structure cristalline du cryptate de potassium montre qu'à l'état solide il n'existe aucune interaction entre le métal et l'anion ou une molécule de solvant. La distance K—I la plus courte ($6,95 \text{ \AA}$) indique nettement que la rupture de la paire ionique est totale, ce qui est en accord avec la réactivité chimique importante de ces composés. Etant donné la netteté de la dissociation, il est normal que la nature de l'anion n'ait pas

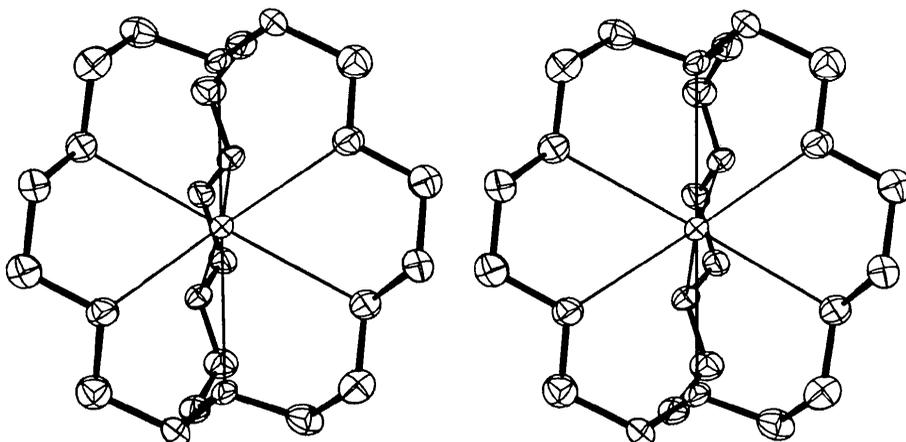


Fig. 3. Cation complexe (vue stéréoscopique, probabilité: 30%).

d'influence sur la rupture. Ceci a été montré en utilisant différents anions lors de l'étude des cryptates de métaux alcalins avec le (222). Il faut remarquer que si le phénomène de rupture de la paire d'ions est général pour les cations monovalents avec le (222), il est loin d'être une règle pour tous les cryptates. Les cryptates de métaux alcalin-terreux ne le présentent pas systématiquement (Metz, Moras & Weiss, 1971a).

Plusieurs facteurs doivent influencer la rupture: le rapport rayon du cation métallique-rayon de la cavité optimale du ligand, le nombre de coordination du cation, la possibilité d'interactions à travers les faces du bicyclic et enfin le pouvoir polarisant lié à la charge et au rayon de l'ion. Ces facteurs sont d'ailleurs en partie liés. Dans le complexe étudié, le (222) permet un nombre de coordination normal pour l'ion K^+ . Bien que des possibilités d'interactions à travers les faces du (222) existent, comme le montrent les structures cristallines des cryptates de cations alcalino-terreux (Metz, Moras & Weiss, 1971a) celles-ci n'apparaissent pas dans les composés cristallisés. Si elles existent en solution, celles-ci sont donc faibles, la différence de pouvoir polarisant du cation est certainement la cause prépondérante des différences de comportement avec le même ligand.

Le (222) substitue intégralement la première couche de solvatation du cation alcalin et l'entoure d'une coquille hydrophobe, ce qui explique la solubilité de ces composés dans les solvants organiques polaires. Les facteurs qui influencent cette substitution sont les mêmes que ceux cités précédemment.

Structure et stabilité

Les valeurs des distances interatomiques, des angles de valence et des angles dièdres, montrent que le ligand n'est le siège d'aucune tension. Les angles dièdres sont proches des valeurs d'énergie minimum. Leur valeur moyenne, par type de liaison, est égale à $54,1^\circ$ pour les liaisons C-C, $174,7^\circ$ pour C-O, $168,1^\circ$ et $65,0^\circ$ pour N-C (moyenne des valeurs absolues). La dimension de la cage formée par le ligand organique est donc adaptée au diamètre de l'atome de potassium. D'autre

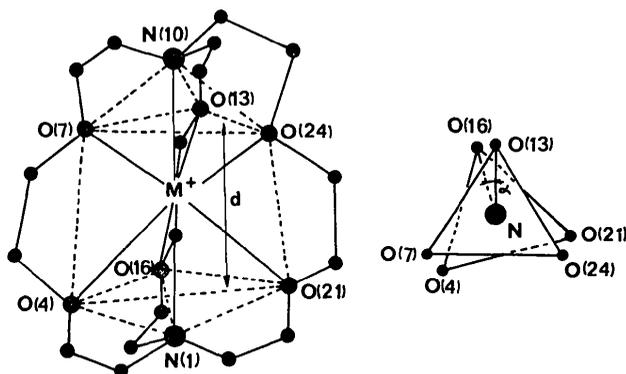


Fig. 4. Entourage du cation métallique.

part, en considérant le caractère essentiellement électrostatique des liaisons métal-hétéroatomes, la contribution des énergies de liaison K-O et K-N à la stabilité est proche du maximum pour les distances observées. L'ensemble de ces facteurs implique une grande stabilité du complexe formé.

Cohésion cristalline

Deux types de liaisons assurent la cohésion cristalline:

– les liaisons anion-cation complexe, du type ionique. Chaque anion est entouré par six cations complexes. L'iode est en contact avec six atomes d'hydrogène qui forment un octaèdre régulier. Les atomes de carbone de ces groupes sont situés à $4,01 \text{ \AA}$ de l'iode, la somme des rayons ioniques étant égale à $4,2 \text{ \AA}$.

– les liaisons de van der Waals entre les atomes d'oxygène et les groupes méthyléniques de cations complexes voisins contribuent également à la cohésion cristalline (Tableau 6).

Tableau 5. Angles dièdres en degrés

N(1)—C(2)—C(3)—O(4)	— 57,6
O(4)—C(5)—C(6)—O(7)	49,6
O(7)—C(8)—C(9)—N(10)	— 55,0
N(1)—C(19)—C(20)—O(21)	— 55,9
O(21)—C(22)—C(23)—O(24)	52,5
C(2)—C(3)—O(4)—C(5)	172,5
C(3)—O(4)—C(5)—C(6)	179,3
C(5)—C(6)—O(7)—C(8)	178,1
C(6)—O(7)—C(8)—C(9)	169,9
C(19)—C(20)—O(21)—C(22)	170,4
C(20)—O(21)—C(22)—C(23)	177,8
C(2)—N(1)—C(18)—C(17)	168,2
C(2)—N(1)—C(19)—C(20)	— 65,2
C(18)—N(1)—C(2)—C(3)	— 64,3
C(18)—N(1)—C(19)—C(20)	167,0
C(19)—N(1)—C(2)—C(3)	169,0
C(19)—N(1)—C(18)—C(17)	— 65,4

Tableau 6. Contacts intermoléculaires

Le premier atome appartient à la molécule en position xyz . Le second se trouve dans la position équivalente indiquée par le premier chiffre du symbole position, les trois autres correspondant aux translations, en unités relatives, selon les axes a , b et c . Codification des positions équivalentes:

(1)	x	y	z
(2)	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}
(3)	\bar{x}	y	$\frac{1}{2}-z$
(4)	x	\bar{y}	$\frac{1}{2}+z$
(5)	$\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2}+y$	z
(6)	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}-y$	\bar{z}
(7)	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$
(8)	$\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$

	Positions	Distances	
I ····· C(3)	4/01 $\bar{1}$	7/0 $\bar{1}$ 0	4,01 Å
I ····· C(8)	1/000	6/000	4,01
I ····· C(20)	4/00 $\bar{1}$	7/000	4,02
I ····· H(31)	4/01 $\bar{1}$	7/0 $\bar{1}$ 0	3,15
I ····· H(82)	1/000	6/000	3,12
I ····· H(201)	4/00 $\bar{1}$	7/000	3,14
O(4) ··· C(6)	7/0 $\bar{1}$ 0		3,71
C(5) ··· O(21)	5/000		3,69
O(7) ··· C(23)	1/010		3,73

Les valeurs des distances intermoléculaires caractéristiques figurent sur le Tableau 6.

Nous remercions vivement le Professeur J. M. Lehn qui nous a fourni les ligands organiques de cette étude.

Références

- AHRENS, L. H. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155–169.
- CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, (2) 197–204.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.
- DIETRICH, B., LEHN, J. M. & SAUVAGE, J. P. (1969). *Tetrahedron Lett.* pp. 2885–2892.
- DOBLER, M., DUNITZ, J. D. & KILBOURN, B. T. (1969). *Helv. Chim. Acta*, **52**, 2573–2585.
- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412–415.
- GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778–791.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- LADD, M. F. C. (1968). *Theoret. Chim. Acta*, **12**, 333–336.
- LEHN, J. M. & SAUVAGE, J. P. (1971). *Chem. Commun.* pp. 440–441.
- MCADAM, A., CURRIE, M. & SPEAKMAN, J. C. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1994–1997.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1971a). *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1806–1808.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1971b). *Chem. Commun.* pp. 444–445.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- MORAS, D., METZ, B., HERCEG, M. & WEISS, R. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 551–555.
- MORRIS, D. C. (1968). *Structure and Bonding*, **4**, 63.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3e éd. pp. 260 et 514. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.
- WEISS, R., METZ, B. & MORAS, D., (1970). *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.*, 13th, **2**, 85–86.
- ZACHARIASEN, W. H. (1956). *Introduction to Solid State Physics*, Edité par C. KITTEL. New York: John Wiley.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 388

Etude Structurale des Cryptates.

II. Structure Cristalline et Moléculaire des 'Cryptates de Rubidium et de Césium', $C_{18}H_{36}N_2O_6RbSCN.H_2O$ et $C_{18}H_{36}N_2O_6.CsSCN.H_2O$

PAR D. MORAS, B. METZ ET R. WEISS

Institut de Chimie, Laboratoire de Cristallographie, BP 296/R8, 67008-Strasbourg-Cedex, France

(Reçu le 25 octobre 1972, accepté le 20 novembre 1972)

The crystals of rubidium and caesium cryptates are isomorphous (monoclinic, $P2_1/c$ with four formula units per cell). The lattice constants are $a = 22.66 \pm 0.03$, $b = 8.31 \pm 0.01$, $c = 14.41 \pm 0.02$ Å, $\beta = 109.75 \pm 0.20^\circ$ for the rubidium compound and $a = 22.681(2)$, $b = 8.333(1)$, $c = 14.400(3)$, $\beta = 109.93^\circ(2)$ for the caesium compound. The structures were solved by heavy-atom techniques and refined by full-matrix least-squares calculations to R values of 0.046 and 0.041 respectively. The refinement was carried out in two stages because of an anomalous distribution of the intensities (reflexions with h odd were systematically reduced in intensity). The structures of the complex cations $(C_{18}H_{36}N_2O_6, M)^+$ are similar to that found for potassium cryptate and they indicate the great flexibility of the organic bicyclic ligand which adapts its molecular cavity to the ionic radius of the metal.

Partie expérimentale

(A) $C_{18}H_{36}N_2O_6.RbSCN.H_2O$

Le composé a été préparé à partir d'un mélange équimoléculaire de (222) et du sel de rubidium dans le chloroforme. Il a été recristallisé dans le mélange acétone-éther de pétrole (fraction 70–80°). La formule brute a été obtenue par l'analyse chimique du carbone, de l'azote et de l'hydrogène. La présence de la molé-

cule d'eau a été confirmée par spectroscopie IR. Les cristaux sont incolores et se présentent sous la forme de plaquettes parallélépipédiques bien formées avec un axe d'allongement correspondant à l'axe cristallographique c . Ils fondent à 163,5°C.

Le groupe spatial et la valeur des paramètres cristallins ont été déterminés sur chambre de précession. Le groupe d'espace a été confirmé par la structure. La densité a été mesurée par pycnométrie dans le n-heptane.