

Etude Structurale des Cryptates.

III. Structure Cristalline et Moléculaire du Cryptate de Sodium $C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot NaI$

PAR D. MORAS ET R. WEISS

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

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

A three-dimensional X-ray diffractometric investigation of twinned, apparently hexagonal crystals of $C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot NaI$ has been completed. The analysis of the structure was successfully accomplished by assuming a simple twinning mechanism. The results of the analysis show that the individual twin component contains two molecular species in a trigonal unit cell of dimensions $a = b = 8,630$ (3) and $c = 18,57$ (1) Å, with symmetry $P31c$, and that the twinning mirror plane parallel to the c axis and perpendicular to either the a^* or b^* axis results in apparent hexagonal $6/mmm$ (D_{6h}) Laue symmetry. The structure solved by the heavy atom technique was refined by full-matrix least-squares calculations to a residual $R(I) = \sum \Delta I / \sum I_0 = 0,070$ based on 795 non-zero observed data. Ionic packing of complex cations ($C_{18}H_{36}N_2O_6, Na$)⁺ and I⁻ anions is formed.

Partie expérimentale

Le composé a été préparé à partir d'un mélange équimoléculaire du ligand et du sel de sodium dans une solution méthanol-butanol. Plusieurs solvants de recristallisation ont été essayés; ils conduisent tous au même composé cristallin. L'analyse chimique conduit à la formule $C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot NaI$. Les cristaux utilisés pour la détermination de la structure cristalline ont été obtenus dans le mélange dichlorométhane-éther de pétrole. Ce sont des plaquettes hexagonales, incolores transparentes et stables à l'air.

L'étude radiocristallographique et la détermination des paramètres cristallins ont été effectuées sur chambre de précession à la longueur d'onde $\lambda_{Cu K\alpha} = 1,5418$ Å. Tous les cristaux examinés appartiennent invariablement au groupe de Laue $6/mmm$. Les extinctions systématiques observées ($hh2\bar{h}l$ avec $l = 2n + 1$) indiquent la présence d'un miroir avec glissement c , les groupes spatiaux compatibles étant alors $P6_3mc$, $P6_2c$ et $P6_3/mmc$. Les réflexions de type hkl avec l impair sont systématiquement affaiblies. La densité a été mesurée par flottaison dans un mélange tétrachlorure de carbone-hexane.

Les données cristallographiques sont les suivantes

$$\begin{array}{ll} a = b = 8,630(3) \text{ \AA} & V = 1197,8 \text{ \AA}^3 \\ c = 18,570(9) & M = 526 \\ \gamma = 120^\circ & Z = 2 \\ D_o = 1,42 \text{ g cm}^{-3} & D_c = 1,46 \text{ g cm}^{-3}. \end{array}$$

Le cristal utilisé pour l'enregistrement a été taillé et roulé en cylindre de diamètre approximatif 0,25 mm et de longueur 0,4 mm. L'axe d'allongement du cristal, correspondant à l'axe cristallographique [110], était aligné approximativement suivant l'axe ϕ de l'appareil pour diminuer les effets de l'absorption; cependant, les deux axes n'étaient pas confondus pour éviter les

réflexions multiples. La mesure des intensités diffractées a été effectuée à la longueur d'onde du molybdène ($\lambda_{Mo K\alpha} = 0,71069$ Å) selon la technique de balayage $\theta - 2\theta$. L'angle de balayage de chaque réflexion était de $1,25^\circ$ de part et d'autre des pics de diffraction des rayonnements $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Le fond continu a été mesuré pendant 20 sec de part et d'autre de chaque réflexion. Deux taches de référence, mesurées toutes les 30 réflexions, ont permis de déterminer un coefficient de stabilité des mesures de 0,02. Le reste des conditions expérimentales a déjà été décrit pour la structure cristalline du cryptate de potassium (Moras, Metz & Weiss, 1973).

Toutes les réflexions contenues dans le quart de la sphère d'Ewald (hkl et $\bar{h}\bar{k}l$) et comprises entre 4 et 60° ont été mesurées (2911 mesures). Le grand nombre d'équivalentes ainsi obtenues nous a permis de vérifier la symétrie de Laue et les effets de l'absorption ($\mu = 14,1 \text{ cm}^{-1}$). Les écarts entre les taches équivalentes, dans la symétrie $6/mmm$, ne dépassent pas 5%.

Les intensités recueillies ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Sur l'ensemble des mesures, 486 réflexions indépendantes et non nulles [$I \geq 3\sigma(I)$] ont d'abord été retenues pour la détermination de la structure; 795 réflexions correspondant à l'unité asymétrique d'une symétrie de Laue $\bar{3}m$ ont été ensuite utilisées pour l'affinement par moindres carrés (voir plus loin).

Détermination de la structure

La détermination de la structure cristalline a été entreprise dans le groupe spatial $P\bar{6}2c$. Les symétries des positions spéciales dans les autres groupes spatiaux compatibles avec les extinctions ne pouvaient s'appliquer au cation complexe. Cependant, les positions particulières imposées par le groupe spatial se sont avérées incompatibles avec l'aspect de la fonction de Patterson.

L'étude a alors été reprise avec l'hypothèse que la symétrie de Laue observée résulte d'un phénomène de macle et nous avons entrepris la résolution de la structure dans ce cadre. L'existence d'un désordre au lieu d'une macle ne peut être exclue. Seule la convergence de l'affinement par moindres carrés nous a permis d'accepter cette hypothèse comme probable.

Le groupe spatial qui intervient effectivement a été déduit des observations suivantes: les pics de diffraction mesurés ne sont pas dédoublés et il n'existe aucun affaiblissement systématique dans les directions de **a** et **b**. La première constatation indique que le recouvrement des réseaux réciproques est parfait. La deuxième rend hautement improbable l'hypothèse d'une macle multiple à partir de cristaux monocliniques ou orthorhombiques (Buerger, 1954; Dunitz, 1964). L'obtention d'un réseau réciproque de symétrie $6/mmm$ à partir d'un réseau non maculé de symétrie hexagonale inférieure a alors été l'hypothèse retenue. La formation d'une telle macle permet le recouvrement total des réflexions. En outre, ce recouvrement conserve les extinctions systématiques ainsi que les affaiblissements dans la direction **c**. Ces dernières observations nous permettent d'exclure les symétries $6/m$ et $\bar{3}$ pour le réseau réciproque du cristal non maculé, ceci en raison de l'existence des extinctions $hh2hl$ avec $l=2n+1$ indiquant la présence d'un miroir avec glissement **c**. La symétrie de Laue du cristal non maculé est alors obligatoirement $\bar{3}m$. Parmi les deux groupes spatiaux qu'autorisent les extinctions systématiques, $P31c$ et $P\bar{3}1c$, seul le premier possède des positions de multiplicité 2 de symétrie compatible avec la stéréochimie du cation complexe.

Parmi les différents mécanismes de macle permettant de passer d'un cristal de symétrie $3m$ à un autre de symétrie supérieure ($6mm$ ou $6/mmm$), c'est celui représenté sur la Fig. 1 qui a été retenu. Il permet de passer à la symétrie $6mm$ par une seule opération ($A3 \rightarrow A6$ ou un miroir supplémentaire). L'hypothèse d'une macle introduisant un miroir perpendiculaire à l'axe 3 ($3m \rightarrow 62m$) a été rejetée, parce que l'affinement par moindres carrés avec cette hypothèse de recouvrement a divergé. Enfin, la formation d'un cristal maculé de symétrie $6/mmm$ par la combinaison de deux opérations a été écartée parce que peu probable.

L'interprétation de la structure a alors été entreprise dans le groupe d'espace $P31c$. L'atome d'iode étant

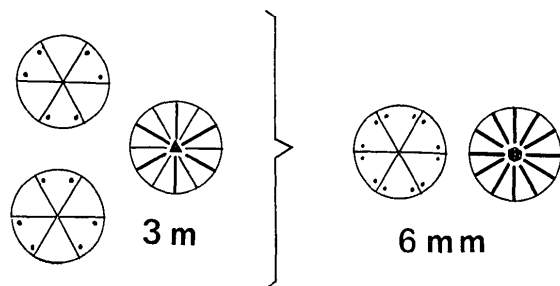


Fig. 1. Mécanisme de macle.

placé à l'origine, les autres atomes ont été localisés sur les projections de densité électronique ($hk0$ et $0kl$) qui ne sont pas affectées par la formation de la macle. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique ont été affinés par moindres carrés (matrice totale) selon une méthode mise au point par Wei (1969) et à l'aide d'une adaptation du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966). Les affinements ont été effectués avec deux types de pondération w : une pondération classique en $1/\sigma^2(I)$ et une pondération unitaire. Les résultats sont peu différents. La première pondération fait converger l'affinement moins rapidement et conduit à un facteur R_w plus élevé, mais elle a été retenue parce qu'elle répond bien aux critères de Cruickshank (1965).

En fin d'affinement avec des facteurs d'agitation thermique isotrope, la valeur $R(I) = \sum \Delta I / \sum I$ est égal à 0,095. L'affinement avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour l'iode, le sodium et les deux atomes d'azote fait baisser la valeur $R(I)$ à 0,070, la valeur $R_w(I) = |\sum w(\Delta I)^2 / \sum w I^2|^{1/2}$ est égal à 0,150. L'affinement est rendu difficile par le fait que la plupart des atomes, dont l'iode, sont situés sur des positions ou près de positions compatibles avec la symétrie du groupe spatial $P6_3mc$ seuls les atomes C(5), C(6), O(7) et C(8) sont nettement distincts de ces positions.

En fin d'affinement, une série différence, calculée

Tableau 1. Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (ou <i>B_{eq}</i>)
Na	0,3333	0,6666	0,2944 (4)	3,4
I	0,0	0,0	0,0	4,2
N(1)	0,3333	0,6666	0,4441 (7)	3,7
C(2)	0,1542 (29)	0,6132 (28)	0,4731 (9)	5,6 (3)
C(3)	0,0119 (28)	0,4786 (36)	0,4285 (8)	5,3 (3)
O(4)	0,0203 (20)	0,4868 (19)	0,3523 (4)	4,4 (2)
C(5)	-0,0726 (63)	0,3047 (73)	0,3350 (11)	11,6 (6)
C(6)	-0,0404 (57)	0,2708 (53)	0,2646 (10)	9,5 (5)
O(7)	0,1343 (31)	0,3564 (30)	0,2387 (6)	6,2 (2)
C(8)	0,0962 (36)	0,3560 (34)	0,1624 (10)	6,7 (4)
C(9)	0,2525 (27)	0,4815 (42)	0,1233 (9)	6,4 (3)
N(10)	0,3333	0,6666	0,1479 (10)	4,5
	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}
Na	0,0156 (6)	0,0156	0,0031 (2)	0,0078
I	0,0181 (1)	0,0181	0,0033 (2)	0,0091
N(1)	0,0163 (11)	0,0163	0,0031 (3)	0,0082
N(10)	0,0204 (15)	0,0204	0,0037 (4)	0,0102

Tableau 2. Distances intramoléculaires en Å

Na—N(1)	2,782 (15)	N(1)—C(2)	1,476 (24)
Na—N(10)	2,722 (20)	C(2)—C(3)	1,455 (25)
Na—O(4)	2,582 (14)	C(3)—O(4)	1,418 (16)
Na—O(7)	2,566 (19)	O(4)—C(5)	1,398 (55)
N(1)—O(4)	2,901 (15)	C(5)—C(6)	1,398 (42)
N(10)—O(7)	2,892 (20)	C(6)—O(7)	1,391 (46)
O(4)—O(7)	2,792 (26)	O(7)—C(8)	1,455 (23)
O(4)—O(13)	3,532 (26)	C(8)—C(9)	1,434 (28)
O(7)—O(16)	5,115 (26)	C(9)—N(10)	1,460 (32)
O(4)—O(16)	4,066 (15)		
O(7)—O(13)	4,068 (20)		

Tableau 3. Angles de valence en degrés

C(2)—N(1)—C(18)	107,5 (1,5)	O(4)—Na—O(7)	65,7 (5)
N(1)—C(2)—C(3)	112,0 (1,7)	O(4)—Na—O(13)	167,0 (5)
C(2)—C(3)—O(4)	121,8 (1,9)	O(4)—Na—O(24)	86,6 (5)
C(3)—O(4)—C(5)	100,8 (2,2)	O(4)—Na—O(16)	103,9 (3)
O(4)—C(5)—C(6)	112,8 (3,5)	O(7)—Na—O(13)	104,8 (5)
C(5)—C(6)—O(7)	119,2 (3,4)	N(1)—Na—O(4)	65,4 (3)
C(6)—O(7)—C(8)	98,8 (2,3)	N(10)—Na—O(7)	66,2 (5)
O(7)—C(8)—C(9)	111,5 (2,1)	O(4)—N(1)—O(16)	88,9 (4)
C(8)—C(9)—N(10)	114,9 (2,0)	O(7)—N(10)—O(13)	89,4 (6)
C(9)—N(10)—C(11)	110,7 (1,7)		

avec des facteurs de structure corrigés des effets de la macule (Chang, Park & Li, 1968), ne présentait aucun pic supérieur à $0,5e \text{ \AA}^{-3}$.

Le Tableau 1 rassemble les coordonnées relatives des atomes de la molécule et les facteurs d'agitation thermique anisotrope. Les écarts-type correspondants, calculés à partir de la matrice inverse de la matrice d'affinement, sont indiqués entre parenthèses.

Description et discussion de la structure

Le cryptate de sodium a une structure cristalline analogue à celle du cryptate de potassium. Elle est constituée par l'empilement de cations complexes $(222, \text{Na})^+$ et d'anions I^- (Fig. 2; Johnson, 1965).

Les valeurs des principales distances interatomiques et des angles de valence sont rassemblées dans les tableaux 2 et 3. Les angles dièdres observés dans le ligand sont groupés dans le Tableau 4.

Tableau 4. Angles dièdres en degrés

Les écarts-type sont de l'ordre de $1,5^\circ$.

N(1)—C(2)—C(3)—O(4)	— 40,6
O(4)—C(5)—C(6)—O(7)	45,2
O(7)—C(8)—C(9)—N(10)	— 58,1
C(2)—C(3)—O(4)—C(5)	148,3
C(3)—O(4)—C(5)—C(6)	— 162,2
C(5)—C(6)—O(7)—C(8)	— 153,2
C(6)—O(7)—C(8)—C(9)	163,1
C(18)—N(1)—C(2)—C(3)	— 87,3
C(19)—N(1)—C(2)—C(3)	157,3
C(11)—N(10)—C(9)—C(8)	— 76,3
C(26)—N(10)—C(9)—C(8)	160,6

Cation complexe

La structure du cation complexe est voisine de celle trouvée pour les autres cryptates de métaux alcalins avec le même ligand (Fig. 3). L'ensemble possède la symétrie cristallographique C_3 . L'atome de sodium, placé au centre de la cavité et les deux atomes d'azote sont situés sur un axe de symétrie d'ordre 3. La symétrie totale du système déduite de l'analyse des angles dièdres et des distances est D_3 comme pour les autres complexes avec des ions alcalins.

Cette structure confirme la souplesse du ligand organique et ses possibilités de déformations. Celui-ci adapte sa cavité intérieure à la dimension du cation par un mouvement de torsion qui s'accompagne d'une

légère modification des angles de valence et des angles dièdres. Le rapprochement important et très significatif des hétéroatomes est le résultat de ces mouvements. La distance $\text{N} \cdots \text{N}$ passe de $5,75 \text{ \AA}$ dans le cryptate de K^+ à $5,50 \text{ \AA}$ dans le cryptate contenant Na^+ , les distances $\text{O} \cdots \text{O}$ de $4,26$ à $4,00 \text{ \AA}$. La diminution de la valeur des angles de valence contribue également à réduire le volume de la cavité mais la valeur des écarts-type permet pas de la considérer comme significative. Par contre, la variation des angles dièdres l'est et elle traduit bien les déformations du ligand. Les valeurs des angles de torsion des liaisons C-C et C-O varient de façon significative par rapport à celles observées dans le cryptate de potassium: respectivement (moyenne des valeurs absolues) 54 et 175° dans le complexe de potassium, 46 et 157° dans celui du sodium. Cette double diminution participe au rapprochement des hétéroatomes et permet le mouvement de torsion autour de l'axe 3.

Entourage du sodium

L'entourage de l'atome de sodium est comparable à celui des autres alcalins et son évolution résulte des modifications du ligand. Le polyèdre de coordination, formé par les huit hétéroatomes du bicyclic, se rapproche nettement de l'antiprisme trigonal surmonté de deux atomes d'azote sur ses faces triangulaires. L'angle de torsion α entre les faces triangulaires du prisme trigonal est égal à $45,8^\circ$. La distance d entre ces faces est égale à $2,11 \text{ \AA}$.

Le polyèdre de coordination peut également être considéré comme proche d'un cube; ce dernier étant la limite idéale de déformation du ligand ($\alpha = 60^\circ$).

Les différentes longueurs de liaison Na-N et Na-O sont équivalentes entre elles et sont respectivement égales à $2,75$ (2) et $2,57$ (2) \AA . Ces valeurs sont nettement supérieures à la somme du rayon ionique du sodium (Ahrens, 1952), corrigé de l'influence de la coordination selon Pauling (1960) et des rayons de van der Waals de l'azote et de l'oxygène ($2,52$ et $2,42 \text{ \AA}$), ce qui implique un affaiblissement des interactions ion-dipôle par rapport à leur valeur optimale. Les liaisons Na-N sont plus affectées que les liaisons Na-O par cet affaiblissement. Les facteurs conformationnels ne pouvant permettre un rapprochement équivalent des deux types d'hétéroatomes, le caractère électrostatique des liaisons favorisera les six interactions Na-O par rapport aux deux interactions Na-N.

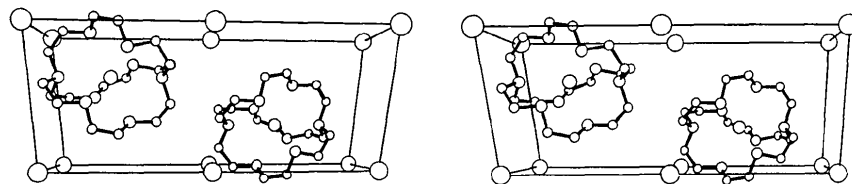


Fig. 2. Empilement cristallin.

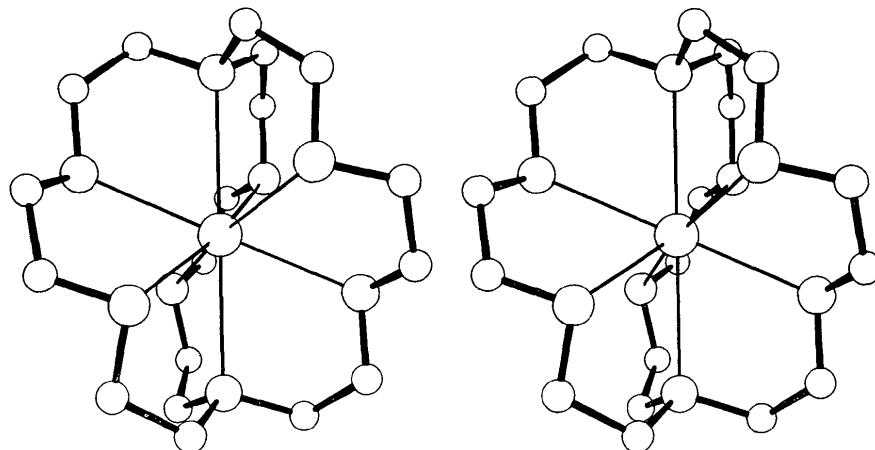


Fig. 3. Cation complexe.

Discussion

La comparaison de cette structure avec celle du cryptate de potassium met en relief deux phénomènes: la diminution des forces de liaison cation-hétéroatomes et l'existence de tensions au sein du ligand. L'accroissement des distances Na^+-N et Na^+-O (2,75 et 2,57 Å) par rapport à leur valeur de contribution maximale (2,52 et 2,42 Å) traduit l'affaiblissement des liaisons. On peut noter que les distances théoriques précédentes sont en accord avec celles observées dans les sels de sodium (Bush & Truter, 1970; Hewertson, Kilbourn & Mais, 1970). L'écart des angles de torsion par rapport à leur valeur d'énergie minimale (Tableau 4) indique l'apparition de tensions dans le ligand organique. Ces deux phénomènes sont d'ailleurs liés: une diminution supplémentaire des longueurs de liaison entraîne une déformation plus grande du ligand et un accroissement des tensions. Les résultats des mesures effectuées par *pH*-métrie liés à l'analogie de structure montrent que le cryptate de potassium est plus stable que le cryptate de sodium (Lehn & Sauvage, 1971). La comparaison des deux structures conduit aux mêmes conclusions et confirme l'importance du rapport rayon du cation-rayon de la cavité dans la stabilité des complexes.

L'équilibre qui s'établit entre les forces de liaisons attractives et les tensions du bicyclic nous permet de penser que la limite inférieure de déformation du ligand est atteinte pour les cations monovalents. Il est probable que la structure du cryptate de lithium avec le

même ligand est identique à celle du complexe de sodium et que la très faible stabilité du complexe résulte de la diminution des interactions cation-hétéroatomes. Deux facteurs peuvent faire reculer la limite de déformation: un pouvoir polarisant beaucoup plus important du cation ou un changement de la nature des liaisons. Ces facteurs tendent tous deux à renforcer les forces de liaison.

Références

- AHRENS, L. H. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155-169.
 BUERGER, M. J. (1954). *An. Acad. Brasil. Cienc.* **26**, 111-121.
 BUSH, M. P. & TRUTER, M. (1970), *Chem. Commun.* pp. 1439-1440.
 CHANG, S. C., PARK, D. Y., & LI, N. C. (1968). *Inorg. Chem.* **10**, 2144-2150.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.
 DUNITZ, J. D. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1299-1304.
 HEWERTSON, W., KILBOURN, B. T. & MAIS, R. H. (1970). *Chem. Commun.* pp. 952-953.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 LEHN, J. M. & SAUVAGE, J. P. (1971). *Chem. Commun.* pp. 440-441.
 MORAS, D., METZ, B. & WEISS, R. (1973). *B29*, 383-388.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3e éd. p. 538. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 WEI, C. H. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 2384-2397.