

Etude Structurale des Cryptates.

IV. Structure Cristalline et Moléculaire du Cryptate de Lithium $C_{14}H_{28}N_2O_4 \cdot LiI$

PAR D. MORAS ET R. WEISS

Laboratoire de Cristallogénie, Institut de Chimie, B.P. 296/R8, 67008-Strasbourg-Cedex, France

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

Crystals of $C_{14}H_{28}N_2O_4 \cdot LiI$ are tetragonal, space group $P4_12_12$ with four molecular species in a unit cell of dimensions $a=b=8.723$ (2) and $c=24.361$ (7) Å. The structure was solved by heavy-atom techniques and refined by full-matrix least-squares calculations to a residual of 0.046 for 1251 reflexions. The Li^+ cation is enclosed within the molecular cage. The mean bond distances are equal to 2.28 Å for Li-N and 2.13 Å for Li-O.

Introduction

Le ligand bicyclique $C_{14}H_{28}N_2O_4$, noté (211) (voir Fig. 1) présente une grande sélectivité vis-à-vis de l'atome de lithium. Parmi les complexes de cations alcalins et alcalino-terreux formés avec ce ligand, le cryptate de lithium est celui qui présente la constante de formation dans l'eau la plus élevée ($\log K_f = 4,30$; Lehn & Sauvage, 1971).

Partie expérimentale

Le composé a été préparé à partir d'un mélange équimoléculaire de sel de lithium et de ligand dans l'acétone. La recristallisation a été effectuée dans un mélange méthanol-acétate d'éthyle. Les cristaux obtenus sont incolores, transparents et stables à l'air. Alors que le ligand est liquide à la température ordinaire, le cryptate est bien cristallisé et présente un point de fusion remarquablement élevé ($F > 260^\circ$).

L'étude radiocristallographique préliminaire a été effectuée sur chambre de précession à la longueur d'onde du cuivre ($Cu K\alpha = 1,5418$ Å). Les cristaux appartiennent au groupe de Laue $4/mmm$. Les extinctions systématiques des réflexions $l \neq 4n$ et $h = 2n + 1$ sur les axes $00l$ et $h00$ sont compatibles avec les deux groupes d'espace $P4_12_12$ et $P4_32_12$.

Les données cristallographiques sont les suivantes:

$$\begin{array}{ll} a=b= 8,723(2) \text{ \AA} & M = 422,1 \\ c= 24,361(7) & D_c = 1,50(3) \text{ g cm}^{-3} \\ V= 1853,7 \text{ \AA}^3 & D_o = 1,51 \\ & Z = 4 \end{array}$$

La densité a été mesurée par flottaison dans un mélange tétrachlorure de carbone-hexane à la température ambiante.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique Picker, à la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène en utilisant la technique de balayage $\theta/2\theta$. Les modalités d'enregistrement sont les mêmes que celles du cryptate de potassium (Moras, Metz & Weiss, 1973). L'angle de balayage était de $0,9^\circ$ de part et d'autre des pics de diffraction des rayonnements

$K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Le fond continu a été mesuré pendant 20 sec de part et d'autre de chaque réflexion. L'enregistrement a été contrôlé par la mesure de trois taches de référence effectuée toutes les trois heures. Le coefficient de stabilité a été déterminé en calculant l'écart-type relatif sur leur intensité ($S=0,01$). La mesure des intensités a été réalisée à l'aide d'un cristal taillé en forme de prisme et scellé dans un capillaire en verre de Lindemann. Les dimensions étaient égales à $0,2 \times 0,2 \times 0,3$ mm. L'axe d'allongement, correspondant à l'axe cristallographique $[110]$ a été orienté approximativement selon l'axe ϕ du diffractomètre, de manière à limiter les effets de l'absorption. Une estimation expérimentale de ces effets a permis de constater que les écarts sur des réflexions équivalentes restaient inférieurs à 5% ce qui nous permet de négliger les corrections ($\mu = 17,7 \text{ cm}^{-1}$). Sur 2100 réflexions indépendantes mesurées, correspondant à un angle de Bragg inférieur à 32° , 1251 ont été retenues pour la détermination de la structure selon le critère $I \geq 3\sigma(I)$. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Détermination de la structure

La structure cristalline du composé a été déterminée dans le groupe d'espace $P4_12_12$. Les coordonnées atomiques de l'iode ont été trouvées à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Les autres atomes

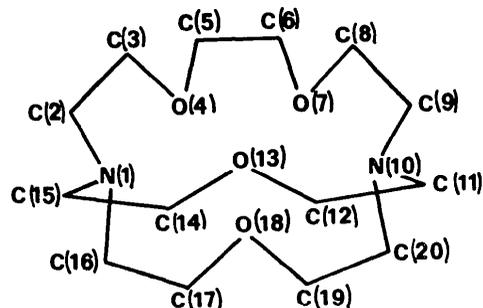


Fig. 1. Nomenclature dans le ligand (211).

ont été localisés sur des sections de densité électronique selon la méthode de l'atome lourd. Trois cycles d'affinement par moindres carrés avec des facteurs d'agitation thermique isotrope pour tous les atomes ont conduit à un indice R de 0,086. A ce stade, les atomes d'hydrogène des groupes méthyléniques ont été introduits après calcul de leur position et vérification de leur présence sur une série différence. Leurs coordonnées n'ont pas été affinées et leurs facteurs d'agitation thermique isotrope ont été déterminés à partir de ceux des atomes de carbone auxquels ils sont liés par la relation $B_H = B_C + 1$. L'affinement a ensuite été poursuivi avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les autres atomes. Au bout de quatre cycles, les déplacements sur les différents paramètres étaient inférieurs au dixième de l'écart-type correspondant. Les valeurs $R = \sum \Delta F / \sum F_0$ et $R_w = [\sum w(\Delta F)^2 / \sum w F_0^2]^{1/2}$ valaient respectivement 0,046 et 0,060.

Les facteurs de structure ont été calculés à l'aide des constantes de Moore (1963). Les effets de la dispersion

anomale ont été corrigés pour l'atome d'iode, les valeurs des coefficients utilisés sont celles données dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Les affinements par moindres carrés (matrice totale) ont été effectués à l'aide du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966). Le calcul d'une série différence a permis de constater qu'aucun pic ne dépassait $0,35\text{e}\text{\AA}^{-3}$ sauf à côté de l'atome d'iode où un résidu de $1,1\text{e}\text{\AA}^{-3}$ subsiste. Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont indiquées dans les Tableaux 1 et 2.

Description et discussion de la structure

La structure cristalline du cryptate de lithium est ionique. Elle est constituée par l'empilement de cations complexes $C_{14}H_{28}N_2O_4, Li^+$ et d'anions I^- , disposés sur les axes de symétrie d'ordre 2 de la maille cristalline (Fig. 2, Johnson, 1965). La rupture de la paire d'ions $Li^+ - I^-$ est totale comme pour les autres cryptates de cations alcalins étudiés (dis. $> 6,5\text{\AA}$).

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

	x	y	z	B_{eq}
Li	-1216 (33)	1216	2500	3,9
I	737 (1)	737	0000	4,6
N(1)	-826 (9)	3057 (8)	1846 (3)	3,5
C(2)	744 (12)	2847 (12)	1615 (4)	4,8
C(3)	1137 (12)	1172 (13)	1600 (3)	5,1
O(4)	996 (7)	638 (7)	2146 (2)	4,0
C(5)	1326 (11)	-945 (10)	2207 (4)	4,5
C(11)	-2805 (10)	2036 (10)	3564 (3)	3,9
C(12)	-2266 (11)	3502 (11)	3301 (3)	4,1
O(13)	-922 (7)	3134 (7)	2997 (2)	3,6
C(14)	-304 (12)	4400 (11)	2702 (4)	4,9
C(15)	-1011 (12)	4506 (9)	2137 (4)	4,6

Cation complexe

La structure cristalline du cation complexe présente un certain nombre d'analogies avec celles des cryptates de cations alcalins avec le ligand (222): la conformation *endo-endo* du ligand qui entraîne une participation des atomes d'azote à la coordination du cation métallique, la localisation de ce dernier au centre de la cavité moléculaire du bicyclic, la participation, à l'exclusion de toute autre interaction, de tous les hétéroatomes à l'entourage de Li^+ . Les différences essentielles résultent de la dissymétrie du ligand utilisé et de la dimension de la cavité moléculaire. Le premier facteur entraîne un

Tableau 2. Facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Li	152 (37)	152	11 (3)	19 (23)	10 (13)	10
I	145 (2)	145	20 (1)	-23 (1)	24 (1)	24
N(1)	129 (10)	113 (9)	14 (1)	-6 (8)	3 (3)	5 (3)
C(2)	141 (13)	201 (17)	17 (1)	-11 (13)	13 (4)	22 (4)
C(3)	184 (17)	203 (18)	14 (1)	46 (12)	13 (4)	8 (4)
O(4)	151 (10)	116 (8)	16 (1)	28 (7)	7 (2)	5 (2)
C(5)	141 (12)	134 (14)	22 (2)	33 (10)	4 (4)	-2 (4)
C(11)	113 (11)	162 (13)	14 (1)	6 (10)	5 (3)	4 (4)
C(12)	139 (13)	139 (13)	16 (1)	18 (10)	-2 (4)	-8 (4)
O(13)	105 (8)	139 (9)	14 (1)	-5 (7)	0 (2)	1 (2)
C(14)	181 (16)	146 (15)	19 (2)	-65 (12)	1 (4)	0 (4)
C(15)	217 (19)	95 (11)	18 (2)	-5 (10)	-6 (4)	0 (3)

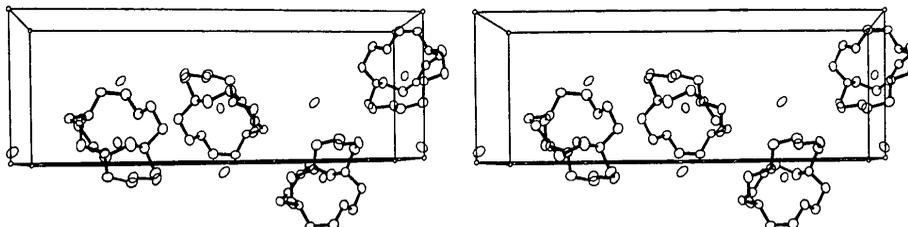


Fig. 2. Empilement des ions dans la maille.

déplacement du centre de la cavité qui n'est plus situé sur l'axe N...N. Le cation complexe présente la symétrie cristallographique C_2 , l'atome de lithium étant situé sur l'axe de symétrie.

Le ligand bicyclique peut être considéré comme un cycle à 12 atomes ponté par une chaîne supplémentaire à 8 atomes [C(2) à C(9)]. L'analyse des angles dièdres (Tableau 5) montre que la conformation du cycle à 12 chaînons est dérivée de celle du cyclododécane libre (Dunitz & Shearer, 1960). Les variations des angles de torsion des liaisons N(1)—C(15) et O(13)—C(14) entraî-

Tableau 3. Distances intramoléculaires et écarts-type en Å

Seules les distances cristallographiquement indépendantes sont indiquées.

Li—N(1)	2,288 (7)	N(1)—C(2)	1,492 (12)
Li—O(4)	2,173 (24)	C(2)—C(3)	1,502 (15)
Li—O(13)	2,081 (6)	C(3)—O(4)	1,416 (10)
N(1)—O(4)	2,742 (9)	O(4)—C(5)	1,418 (10)
N(1)—O(13)	2,806 (8)	C(5)—C(6)	1,504 (13)
O(4)—N(10)	4,208 (8)	N(10)—C(11)	1,470 (10)
O(4)—O(7)	2,651 (8)	C(11)—C(12)	1,506 (12)
O(4)—O(13)	3,440 (8)	C(12)—O(13)	1,422 (10)
O(4)—O(18)	3,628 (8)	O(13)—C(14)	1,425 (11)
O(13)—O(18)	3,650 (8)	C(14)—C(15)	1,509 (13)
		C(15)—N(1)	1,459 (10)

ment la disparition de la symétrie 222 du cyclododécane libre; il ne subsiste plus qu'une symétrie C_2 . La conformation du cyclododécane est caractérisée par huit interactions transannulaires de 2 Å environ; quatre de ces interactions sont supprimées du fait du remplacement des méthylènes par des hétéroatomes, les quatre autres sont nettement plus faibles (2,16 Å et 2,37 Å). Les valeurs des angles dièdres de la branche à huit chaînons N(1)...C(5)...N(10) sont voisines de celles observées dans les cryptates de potassium et de rubidium avec le ligand (222) (Moras, Metz & Weiss, 1973).

Avec les angles de torsion, les angles de valence sont les principaux facteurs susceptibles, par leur variation, de modifier le volume de la cavité moléculaire du ligand pour l'adapter aux dimensions du cation. Les faibles distances N...O et O...O entre atomes d'une même chaîne sont ainsi dues à la diminution des angles de valence N—C—C et O—C—C (Tableaux 3 et 4).

Entourage du cation

L'atome de lithium est lié aux hétéroatomes du ligand organique. Le polyèdre de coordination formé par ces atomes possède uniquement la symétrie C_2 de l'ensemble du cation complexe. Il peut être considéré comme un octaèdre très déformé.

Tableau 4. Angles de valence

C(2)—N(1)—C(15)	113,1 (5)°	Li—O(4)—C(3)	112,0 (5)°
C(2)—N(1)—C(16)	112,6 (5)	Li—O(4)—C(5)	111,4 (5)
C(15)—N(1)—C(16)	112,5 (5)	Li—O(13)—C(12)	112,5 (5)
N(1)—C(2)—C(3)	109,8 (5)	Li—O(13)—C(14)	112,1 (5)
C(2)—C(3)—O(4)	106,1 (5)	N(1)—Li—N(10)	134,3 (2)
C(3)—O(4)—C(5)	113,6 (6)	O(4)—Li—O(7)	74,9 (2)
O(4)—C(5)—C(6)	105,6 (5)	O(13)—Li—O(18)	122,9 (2)
N(10)—C(11)—C(12)	111,6 (5)	N(1)—Li—O(4)	75,8 (2)
C(11)—C(12)—O(13)	106,7 (4)	N(1)—Li—O(13)	79,8 (2)
C(12)—O(13)—C(14)	113,5 (5)	O(4)—Li—O(13)	107,9 (2)
O(13)—C(14)—C(15)	110,7 (5)	O(4)—Li—O(18)	116,9 (2)
C(14)—C(15)—N(1)	110,2 (5)	O(4)—N(1)—O(13)	76,6 (2)
Li—N(1)—C(2)	108,2 (5)	O(4)—N(1)—O(18)	82,4 (2)
Li—N(1)—C(15)	104,6 (5)	O(13)—N(1)—O(18)	81,8 (2)
Li—N(1)—C(16)	105,1 (5)		

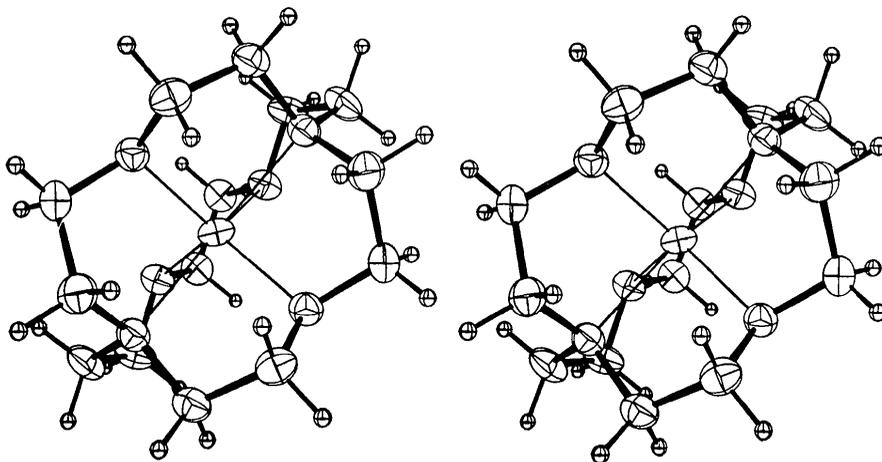


Fig. 3. Cation complexe

Tableau 5. Angles dièdres en degrés

Les écarts-type sont de l'ordre de 0,5°.

N(1)—C(2)—C(3)—O(4)	— 57,4
O(4)—C(5)—C(6)—O(7)	— 60,5
N(1)—C(15)—C(14)—O(13)	— 54,9
N(10)—C(11)—C(12)—O(13)	— 56,1
C(2)—C(3)—O(4)—C(5)	— 179,8
C(3)—O(4)—C(5)—C(6)	— 173,8
C(11)—C(12)—O(13)—C(14)	— 177,4
C(12)—O(13)—C(14)—C(15)	— 88,8
C(2)—N(1)—C(15)—C(14)	— 78,3
C(2)—N(1)—C(16)—C(17)	— 152,3
C(15)—N(1)—C(2)—C(3)	— 149,8
C(15)—N(1)—C(16)—C(17)	— 78,5
C(16)—N(1)—C(2)—C(3)	— 81,4
C(16)—N(1)—C(15)—C(14)	— 152,8

Les longueurs de liaison sont compatibles avec le modèle électrostatique défini pour ces composés (ion-dipôle). Les valeurs observées pour Li-N (2,28 Å) et Li-O (2,18 et 2,09 Å) sont proches de la somme du rayon ionique du lithium selon Ahrens (1952) et du rayon de van der Waals des hétéroatomes (respectivement 2,18 et 2,08 Å). Ces distances sont comparables à celles rencontrées dans d'autres composés du lithium (Declercq, Meulemans, Piret & Van Meersche, 1971; Meulemans, Piret & Van Meersche, 1971a, b; Stewner, 1971).

Discussion

La connaissance de la structure cristalline de ce cryptate de lithium permet de souligner les caractéristiques de ce type de composés: la localisation du cation au centre d'une cavité moléculaire formée par le ligand (Fig.3), la participation des atomes d'azote à la coordination du métal grâce à une conformation *endo-endo* du ligand, la formation d'une coquille hydrophobe autour du cation. La stabilité du complexe formé ainsi que la rupture de la paire d'ion $\text{Li}^+ - \text{I}^-$ et des interactions cation-solvant sont liées à la dimension du ligand et à son corollaire, le nombre d'hétéroatomes participant à la coordination.

L'analyse de la conformation du ligand et des liaisons cation-hétéroatomes montre que si la dimension de la cavité formée est bien adaptée au rayon ionique de Li^+ , le rayon optimal de celle-ci, entraînant le maximum d'interactions pour le minimum de contraintes, doit être plus élevé. En effet, certaines valeurs, notamment les distances $\text{N} \cdots \text{O}$ et $\text{O} \cdots \text{O}$ entre atomes d'une même chaîne (2,75 et 2,65 Å) inférieures à la somme

des rayons de van der Waals de ces atomes (2,90 et 2,80 Å) traduisent l'existence de tensions dans le ligand. La diminution de la constante de formation lorsque l'on passe du lithium au sodium (Lehn & Sauvage, 1971) permet cependant d'affirmer que le rayon optimal de la cavité, intermédiaire entre celui de Li^+ et celui de Na^+ , est plus proche du rayon ionique du lithium ($\sim 0,8$ Å). Ces observations indiquent que la souplesse du ligand étudié est nettement plus faible que celle du (222) ce qui entraîne une plus grande sélectivité.

La dimension de la cage peut également expliquer la chute importante de la constante de formation du complexe lorsque l'on passe à l'atome de potassium. Les deux faces les plus grandes formées par les cycles à quinze atomes ($\text{N}_2\text{O}_3\text{C}_{10}\text{H}_{20}$) ne sont pas adaptées au rayon ionique du cation K^+ qui correspond aux dimensions du cycle à dix huit atomes (Moras, Metz, Herceg & Weiss, 1972) La rigidité du bicycle (211) permet ainsi de supposer que l'atome de potassium se fixe sur l'une des faces du bicycle sans former de cryptate. La substitution de la couche de solvation serait donc partielle, de même la rupture de la paire ionique ne serait pas provoquée par le ligand.

Références

- AHRENS, L. H. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155–169.
- DECLERCQ, J. P., MEULEMANS, R., PIRET, P. & VAN MEERSCHÉ, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 539–544.
- DUNITZ, J. D. & SHEARER, H. M. M. (1960). *Helv. Chim. Acta*, **43**, 18–35.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 213–216. Birmingham: Kynoch Press.
- 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.
- MEULEMANS, R., PIRET, P. & VAN MEERSCHÉ, M. (1971a). *Acta Cryst.* **B27**, 1187–1190.
- MEULEMANS, R., PIRET, P. & VAN MEERSCHÉ, M. (1971b). *Bull. Soc. Chim. Belges*, **80**, 73–81.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- MORAS, D., METZ, B., HERCEG, M. & WEISS, R. (1972). *Bull. Soc. Chim. France*, pp. 551–555.
- MORAS, D., METZ, B. & WEISS, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 383–388, 388–395.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- STEWNER, F. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 904–910.