

Coordination des Cations Alcalino-Terreux dans leurs Complexes avec des Molécules Macroicycliques. III. Structure Cristalline et Moléculaire du Cryptate de Baryum $C_{20}H_{40}N_2O_7 \cdot Ba(SCN)_2 \cdot 2H_2O$

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

Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, BP 296/R8, 67008-Strasbourg Cedex, France

(Reçu le 22 février 1973, accepté 2 mars 1973)

The crystal structure of $C_{20}H_{40}N_2O_7 \cdot Ba(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ has been determined from 2923 X-ray diffraction data collected by automatic counting methods. The unit cell parameters are $a = 11.580(5)$, $b = 16.030(6)$, $c = 19.563(8)$ Å, and $\beta = 121.15(4)^\circ$ and the space group is $P2_1/c$ with $Z = 4$. The final R value is 0.034. The barium ion is within the molecular cavity of the ligand. This ion is undecacoordinated; the nine heteroatoms of the ligand and two water molecules are bonded to Ba^{2+} . The Ba^{2+} -oxygen and Ba^{2+} -nitrogen distances range from 2.79 to 3.09 Å and 3.08 to 3.18 Å respectively. The ligand has the 'in-in' conformation. The thiocyanate ions are at least 5.15 Å from the Ba^{2+} ion. The structure is stabilized by hydrogen bonds involving the free thiocyanate ions.

Introduction

Les coordinats organiques macroicycliques $C_{18}H_{36}N_2O_6$ et $C_{20}H_{40}N_2O_7$ donnent chacun un complexe stable avec le cation Ba^{2+} . Une étude thermodynamique en solution aqueuse des équilibres de complexation a montré que la constante de formation du complexe obtenu avec le coordinat $C_{18}H_{36}N_2O_6$ est nettement supérieure à celle de l'autre complexe (Lehn & Sauvage, 1971). Afin de déterminer les principaux facteurs responsables de cette différence de stabilité, nous avons entrepris l'étude structurale du cryptate $C_{20}H_{40}N_2O_7 \cdot Ba(SCN)_2 \cdot 2H_2O$. Une représentation schématique du coordinat $C_{20}H_{40}N_2O_7$, noté (322) dans la suite, est donnée sur la Fig. 1. Une communication préliminaire de ce travail a déjà été faite (Metz, Moras & Weiss, 1971).

Partie expérimentale

Ce cryptate de baryum a été obtenu en dissolvant en quantités équimoléculaires le thiocyanate de baryum et le (322) dans l'acétone. Il cristallise sous forme d'aiguilles parallélépipédiques translucides, stables à l'air. Les résultats de l'analyse élémentaire du carbone, de l'azote et de l'hydrogène sont compatibles avec la formule brute $Ba(SCN)_2 \cdot C_{20}H_{40}N_2O_7 \cdot 2H_2O$. La masse molaire de ce produit est égale à 710,1.

Le groupe spatial et les paramètres de la maille ont été déterminés à l'aide de clichés de diffraction des rayons X obtenus sur chambre de Weissenberg et de précession. Le complexe cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$. Les données cristallographiques sont les suivantes:

$$\begin{array}{ll} a = 11,580(5) \text{ \AA} & V = 3107 \text{ \AA}^3 \\ b = 16,030(6) & Z = 4 \\ c = 19,563(8) & D_c = 1,52 \\ \beta = 121,15(4)^\circ & \end{array}$$

La densité expérimentale D_m a été déterminée par pycnométrie dans le xylène: $D_m = 1,50 \pm 0,03$.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur un diffractomètre Pailred à la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène ($\lambda Mo K\alpha = 0,7107 \text{ \AA}$). Le cristal utilisé avait la forme d'un cylindre de 1 mm de long et 0,25 mm de diamètre. L'axe d'allongement du cristal correspondait à l'axe [100]; cet axe a été mis en coïncidence avec l'axe ω de l'appareil. Le cristal était scellé dans un capillaire en verre de Lindemann. Le faisceau incident était monochromatisé par réflexion sur les plans (111) d'une lame de silicium. Le discriminateur d'énergie centré sur le pic $K\alpha$ du molybdène laissait passer 95 % du faisceau transmis. Chaque réflexion a été mesurée une fois avec une vitesse de balayage en ω de 1° par minute. Le fond continu a été mesuré pendant 1 min de part et d'autre de chaque réflexion. Au cours de l'enregistrement le demi angle de balayage a varié entre 1 et $1,7^\circ$. L'ouverture du compteur était de 2° . La réflexion 019 a été mesurée plusieurs fois en cours d'enregistrement pour vérifier la stabilité du cristal et de l'appareillage électronique. Aucune variation significative n'a été observée.

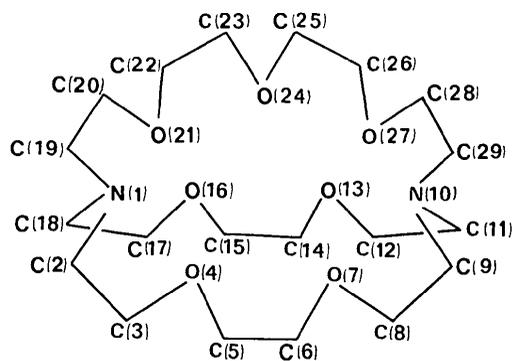


Fig. 1. Représentation schématique du (322) et nomenclature utilisée.

Sur les 5575 mesures effectuées dans les strates $0kl$ à $11kl$ avec l positif et négatif, 2923 réflexions indépendantes non nulles répondant au critère $[I_M + \tau^2(F_1 + F_2)]^{1/2} / [I_M - \tau(F_1 + F_2)] \leq 0,25$ ont été conservées (τ est le rapport du temps de comptage de l'intensité I_M sur le temps de comptage des fonds F_1 et F_2). Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées. Aucune correction d'absorption n'a été faite; le coefficient d'absorption linéaire μ est de $16,2 \text{ cm}^{-1}$ et la variation du coefficient A^* est très faible.

Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Tous les atomes, autres que l'atome de baryum, ont été placés grâce à l'étude de sections de la fonction densité électronique. Les facteurs de diffusion des atomes calculés à partir des valeurs données par Moore (1963) ont été utilisés pour le calcul des facteurs de structure. Tous les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 360/65. Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour le baryum et le soufre; les valeurs utilisées sont celles données dans *International Tables*

for *X-ray Crystallography* (1962). Les affinements par moindres carrés ont été effectués grâce au programme *SFSL-5* de Prewitt (1966); la fonction minimisée est $\sum w \Delta F^2$ où w est la pondération calculée d'après la formulation donnée par Corfield, Doedens & Ibers (1967).

Un affinement par moindres carrés portant sur les paramètres atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope a fait passer l'indice $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ à 0,061. Pour le baryum seul, sa valeur est de 0,390. Les coordonnées de tous les atomes d'hydrogène ont été relevées sur des sections 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 relation $B(H) = B(C) + 1$. Nous avons tenu compte de la contribution des atomes d'hydrogène dans le dernier affinement par moindres carrés portant sur les paramètres atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes autres que les atomes d'hydrogène. Le facteur p a été pris égal à 0,05 afin que la pondération réponde aux critères de Cruickshank (1965).

Les valeurs finales des facteurs R et $R_w = |\sum w \Delta F^2|$

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope

Pour l'atome de baryum les valeurs sont multipliées par 10^5 , pour les autres le facteur multiplicatif est 10^4 .

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Ba	16612 (3)	27843 (2)	39865 (2)	702 (3)	272 (1)	224 (1)	-7 (2)	201 (1)	2 (1)	2,7
S	4942 (2)	428 (1)	2687 (1)	171 (2)	79 (1)	52 (1)	42 (1)	47 (1)	13 (1)	7,0
C	3643 (6)	1065 (4)	2241 (3)	117 (7)	48 (3)	27 (2)	-11 (4)	31 (3)	-2 (2)	4,2
N	2733 (5)	1509 (3)	1925 (3)	120 (7)	56 (3)	44 (2)	11 (4)	34 (3)	2 (2)	5,2
S'	-2044 (3)	1826 (2)	1180 (2)	176 (3)	152 (2)	78 (1)	2 (2)	52 (2)	2 (1)	10,7
C'	-1565 (7)	2338 (7)	684 (5)	79 (7)	133 (7)	55 (4)	-6 (6)	30 (4)	10 (4)	7,9
N'	-1344 (7)	2866 (7)	303 (4)	166 (10)	224 (10)	40 (3)	-39 (7)	54 (4)	6 (4)	11,0
H ₂ O	1061 (4)	1724 (3)	2699 (2)	134 (5)	56 (2)	34 (1)	-7 (3)	35 (2)	11 (1)	5,0
H ₂ O'	1096 (4)	2889 (3)	5251 (2)	131 (5)	76 (3)	35 (1)	-7 (3)	40 (2)	6 (2)	5,5
N(1)	-698 (6)	4038 (4)	3311 (3)	151 (8)	59 (3)	44 (2)	40 (4)	40 (4)	7 (2)	5,7
C(2)	-153 (10)	4890 (5)	3645 (5)	274 (16)	53 (4)	82 (5)	62 (7)	89 (8)	18 (4)	8,2
C(3)	957 (9)	4893 (5)	4485 (5)	243 (13)	49 (4)	63 (4)	27 (6)	73 (6)	-5 (3)	7,0
O(4)	2095 (5)	4479 (2)	4547 (2)	173 (6)	35 (2)	41 (2)	-2 (3)	40 (3)	-6 (3)	5,1
C(5)	3266 (8)	4651 (5)	5326 (4)	204 (12)	50 (4)	55 (3)	-41 (5)	55 (5)	-22 (3)	6,4
C(6)	4363 (8)	4077 (6)	5491 (5)	144 (11)	74 (5)	70 (5)	-34 (6)	32 (6)	-25 (4)	7,7
O(7)	3920 (4)	3238 (3)	5450 (2)	117 (6)	55 (2)	41 (2)	-4 (3)	8 (3)	-4 (2)	5,8
C(8)	4773 (7)	2711 (5)	6128 (3)	131 (8)	84 (5)	25 (2)	33 (6)	14 (3)	-4 (3)	6,1
C(9)	4148 (8)	1888 (5)	6047 (4)	200 (12)	60 (4)	37 (3)	41 (5)	46 (5)	14 (2)	6,1
N(10)	3713 (6)	1487 (3)	5272 (3)	189 (9)	45 (3)	39 (2)	27 (4)	37 (4)	11 (2)	5,7
C(11)	3032 (12)	680 (5)	5199 (6)	329 (20)	55 (4)	75 (5)	49 (8)	92 (9)	33 (4)	8,7
C(12)	1649 (11)	761 (5)	5045 (6)	335 (20)	56 (4)	89 (5)	6 (7)	118 (9)	29 (4)	8,8
O(13)	808 (5)	1123 (3)	4275 (3)	201 (8)	50 (2)	60 (2)	-23 (3)	74 (4)	1 (2)	6,1
C(14)	-559 (10)	1027 (5)	4037 (6)	287 (15)	61 (4)	84 (5)	-56 (7)	109 (8)	-19 (4)	8,1
C(15)	-1381 (9)	1477 (6)	3281 (5)	231 (12)	93 (6)	73 (5)	-109 (7)	65 (7)	-27 (4)	9,0
O(16)	-1056 (4)	2365 (3)	3424 (3)	102 (5)	68 (3)	67 (3)	-28 (3)	39 (3)	-17 (2)	6,4
C(17)	-2117 (7)	2902 (6)	3306 (5)	80 (7)	117 (7)	64 (4)	16 (6)	36 (4)	-2 (4)	7,6
C(18)	-1577 (7)	3749 (5)	3588 (5)	132 (9)	95 (5)	65 (4)	57 (6)	53 (5)	13 (4)	7,3
C(19)	-1418 (8)	4045 (6)	2426 (5)	169 (12)	106 (6)	44 (3)	72 (7)	29 (5)	32 (4)	8,1
C(20)	-588 (1)	4211 (6)	2091 (5)	250 (15)	90 (6)	58 (4)	71 (8)	63 (7)	24 (4)	8,5
O(21)	524 (5)	3663 (3)	2429 (3)	171 (7)	75 (3)	49 (2)	33 (3)	57 (3)	27 (2)	6,4
C(22)	1438 (10)	3806 (6)	2161 (5)	224 (15)	101 (7)	58 (4)	0 (8)	68 (7)	29 (4)	8,3
C(23)	2621 (11)	4262 (6)	2786 (7)	278 (17)	76 (6)	1024 (7)	20 (8)	108 (9)	40 (5)	9,4
O(24)	3422 (5)	3721 (3)	3471 (3)	176 (7)	58 (2)	66 (3)	-14 (3)	75 (4)	-11 (2)	6,2
C(25)	4375 (9)	3242 (7)	3381 (6)	182 (12)	97 (6)	103 (6)	-28 (7)	110 (8)	-9 (5)	8,4
C(26)	4975 (7)	2585 (5)	3990 (6)	80 (8)	97 (6)	93 (5)	-0 (5)	64 (6)	-11 (4)	7,5
O(27)	3937 (4)	2059 (3)	3916 (2)	115 (5)	63 (3)	45 (2)	11 (3)	38 (3)	-2 (2)	5,3
C(28)	4413 (9)	1269 (5)	4301 (5)	218 (14)	67 (4)	48 (3)	55 (6)	47 (6)	3 (3)	7,2
C(29)	4877 (9)	1321 (5)	5168 (5)	186 (12)	85 (5)	47 (3)	81 (6)	43 (5)	6 (3)	7,3

$\sum wF_o^2|^{1/2}$ sont de 0,034 et 0,041 respectivement en ne considérant que les 2913 réflexions telles que $\Delta F < 5\sigma(F_o)$ et de 0,034 et 0,045 pour l'ensemble des mesures. La dernière fonction différence ne présente aucun accident notable, les résidus sont tous inférieurs à 0,37 e Å⁻³.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et

des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont données dans le Tableau 1. Les écarts-type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses. Les coefficients B_{eq} sont les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents calculés à partir des β_{ij} . Les principales distances, angles de valence et angles dièdres sont donnés dans les Tableaux 2 et 3.

Tableau 2. Principales distances (Å) et angles de valence (°)

Les écarts-type sont inscrits entre parenthèses.

Ba-H ₂ O	2,810(5)	N(1)...N(10)	6,103(10)	N(1)-C(2)-C(3)	114,6(5)	N(1)-Ba-N(10)	154,0(2)
Ba-H ₂ O'	2,874(6)	N(1)...O(4)	2,952(6)	C(2)-C(3)-O(4)	109,2(5)	N(1)-Ba-O(4)	59,2(2)
Ba-O(4)	2,876(4)	N(1)...O(16)	2,739(8)	C(3)-O(4)-C(5)	108,8(5)	N(1)-Ba-O(16)	55,0(2)
Ba-O(7)	2,796(4)	N(1)...O(21)	2,805(11)	O(4)-C(5)-C(6)	110,2(5)	N(1)-Ba-O(21)	55,1(2)
Ba-O(13)	2,994(5)	N(1)...O(24)	4,645(9)	C(5)-C(6)-O(7)	109,5(4)	N(1)-Ba-H ₂ O	104,9(2)
Ba-O(16)	2,825(5)	N(1)...H ₂ O	4,676(7)	C(6)-O(7)-C(8)	116,3(5)	N(1)-Ba-H ₂ O'	77,5(2)
Ba-O(21)	2,974(5)	N(1)...H ₂ O'	3,735(8)	O(7)-C(8)-C(9)	111,1(4)	N(10)-Ba-O(7)	55,9(2)
Ba-O(24)	3,092(7)	N(10)...O(7)	2,823(8)	C(8)-C(9)-N(10)	112,7(4)	N(10)-Ba-O(13)	56,9(2)
Ba-O(27)	2,948(6)	N(10)...O(13)	2,945(8)	C(9)-N(10)-C(11)	111,1(6)	N(10)-Ba-O(27)	57,2(2)
Ba-N(1)	3,084(6)	N(10)...O(27)	2,942(10)	C(9)-N(10)-C(29)	111,5(5)	N(10)-Ba-H ₂ O	92,9(2)
Ba-N(10)	3,179(5)	N(10)...H ₂ O	4,348(9)	C(11)-N(10)-C(29)	107,7(6)	N(10)-Ba-H ₂ O'	76,5(2)
S-C	1,646(6)	N(10)...H ₂ O'	3,757(8)	N(10)-C(11)-C(12)	114,2(5)	O(4)-Ba-O(7)	58,5(2)
C-N	1,151(8)	O(4)...O(7)	2,772(6)	C(11)-C(12)-O(13)	109,1(5)	O(4)-Ba-O(16)	108,2(1)
S-N	2,797(6)	O(4)...O(13)	5,535(7)	C(12)-O(13)-C(14)	109,9(6)	O(4)-Ba-O(21)	80,8(1)
S'-C'	1,576(12)	O(4)...O(16)	4,619(8)	O(13)-C(14)-C(15)	108,1(5)	O(4)-Ba-H ₂ O	71,9(1)
C'-N'	1,238(15)	O(4)...O(21)	3,792(10)	C(14)-C(15)-O(16)	108,5(5)	O(7)-Ba-O(13)	105,3(1)
S'-N'	2,797(11)	O(4)...O(24)	3,408(9)	C(15)-O(16)-C(17)	116,3(6)	O(7)-Ba-O(27)	76,4(1)
N(1)-C(2)	1,504(11)	O(4)...O(27)	4,884(8)	O(16)-C(17)-C(18)	109,5(5)	O(7)-Ba-H ₂ O	67,2(1)
C(2)-C(3)	1,472(11)	O(4)...H ₂ O	5,433(7)	C(17)-C(18)-N(1)	113,3(5)	O(13)-Ba-O(27)	92,8(1)
C(3)-O(4)	1,424(12)	O(4)...H ₂ O'	3,375(8)	C(17)-C(18)-N(1)	110,1(6)	O(13)-Ba-H ₂ O	71,3(1)
O(4)-C(5)	1,449(7)	O(7)...O(13)	4,604(8)	C(18)-N(1)-C(2)	111,0(5)	O(13)-Ba-H ₂ O'	69,2(1)
C(5)-C(6)	1,463(13)	O(7)...O(16)	5,219(9)	C(18)-N(1)-C(2)	110,8(6)	O(16)-Ba-O(21)	84,3(2)
C(6)-O(7)	1,427(11)	O(7)...O(21)	5,176(11)	N(1)-C(19)-C(20)	115,3(5)	O(16)-Ba-H ₂ O	78,4(1)
O(7)-C(8)	1,446(8)	O(7)...O(24)	3,689(9)	C(19)-C(20)-O(21)	109,6(5)	O(16)-Ba-H ₂ O'	69,2(1)
C(8)-C(9)	1,474(12)	O(7)...O(27)	3,555(10)	C(20)-O(21)-C(22)	113,6(6)	O(21)-Ba-O(24)	56,8(1)
C(9)-N(10)	1,475(11)	O(7)...H ₂ O	5,231(8)	O(21)-C(22)-C(23)	108,8(6)	O(21)-Ba-H ₂ O	66,2(1)
N(10)-C(11)	1,483(12)	O(7)...H ₂ O'	3,138(8)	C(22)-C(23)-O(24)	110,1(5)	O(24)-Ba-O(27)	54,5(1)
C(11)-C(12)	1,475(20)	O(13)...O(27)	4,303(9)	C(23)-O(24)-C(25)	111,8(7)	O(24)-Ba-H ₂ O	84,3(1)
C(12)-O(13)	1,427(10)	O(13)...H ₂ O	3,384(9)	O(24)-C(25)-C(26)	110,9(5)	H ₂ O-Ba-H ₂ O'	138,2(1)
O(13)-C(14)	1,408(13)	O(13)...H ₂ O'	3,334(7)	C(25)-C(26)-O(27)	108,9(5)	O(21)-H ₂ O-O(27)	89,9(1)
C(14)-C(15)	1,468(13)	O(16)...O(21)	3,892(9)	C(26)-O(27)-C(28)	113,5(6)	H ₂ O-O(27)-O(24)	87,2(1)
C(15)-O(16)	1,463(11)	O(16)...O(24)	5,580(10)	O(27)-C(28)-C(29)	111,3(5)	O(27)-O(24)-O(21)	100,0(2)
O(16)-C(17)	1,417(11)	O(16)...O(27)	5,370(8)	C(28)-C(29)-N(10)	110,3(5)	O(24)-O(21)-H ₂ O	81,8(1)
C(17)-C(18)	1,478(13)	O(16)...H ₂ O	3,560(7)	Ba-H ₂ O-N	126,2(1)	N(1)-O(4)-O(7)	120,0(2)
C(18)-N(1)	1,455(14)	O(16)...H ₂ O'	3,237(6)	Ba-H ₂ O'-N	131,9(1)	O(4)-O(7)-N(10)	130,3(2)
N(1)-C(19)	1,483(10)	O(21)...O(24)	2,888(7)	Ba-H ₂ O-S'	115,4(1)	O(7)-N(10)-O(13)	105,9(2)
C(19)-C(20)	1,439(19)	O(21)...O(27)	4,335(9)	Ba-H ₂ O'-S'	128,2(2)	N(10)-O(13)-O(16)	121,5(1)
C(20)-O(21)	1,411(12)	O(21)...H ₂ O	3,160(7)	H ₂ O-N-H ₂ O'	107,8(3)	O(13)-O(16)-N(1)	130,4(2)
O(21)-C(22)	1,423(15)	O(21)...H ₂ O'	5,355(8)	N-H ₂ O'-N'	99,3(3)	O(16)-N(1)-O(4)	108,4(2)
C(22)-C(23)	1,474(13)	O(24)...O(27)	2,771(7)	N-H ₂ O-S'	103,7(1)		
C(23)-O(24)	1,456(11)	O(24)...H ₂ O	3,966(8)	H ₂ O-S'-C'	90,8(3)	N-C-S	179,6(4)
O(24)-C(25)	1,428(14)	O(24)...H ₂ O'	5,557(7)	H ₂ O'-N'-C'	103,1(2)	N'-C'-S'	167,2(5)
C(25)-C(26)	1,467(14)	O(27)...H ₂ O	2,973(5)				
C(26)-O(27)	1,414(11)	O(27)...H ₂ O'	5,322(7)				
O(27)-C(28)	1,430(9)	H ₂ O...H ₂ O	5,311(7)				
C(28)-C(29)	1,493(13)	H ₂ O...N	3,033(10)				
C(29)-N(10)	1,487(14)	H ₂ O-S'	3,276(4)				
		H ₂ O-N	2,969(11)				
		H ₂ O'-N'	3,125(10)				

Tableau 3. Angles dièdres (°)

Les écarts-type sont de l'ordre de 0,8°; l'angle dièdre est positif si l'atome A doit effectuer une rotation dans le sens des aiguilles d'une montre pour éclipser l'atome D lorsqu'ils sont regardés suivant la liaison B-C.

A	B	C	D		A	B	C	D	
N(1)	C(2)	C(3)	O(4)	65	N(1)	C(19)	C(20)	O(21)	52
O(4)	C(5)	C(6)	O(7)	-58	O(21)	C(22)	C(23)	O(24)	70
O(7)	C(8)	C(9)	N(10)	51	O(24)	C(25)	C(26)	O(27)	59
N(10)	C(11)	C(12)	O(13)	66	O(27)	C(28)	C(29)	N(10)	67
O(13)	C(14)	C(15)	O(16)	-63	C(3)	O(4)	C(5)	C(6)	165
O(16)	C(17)	C(18)	N(1)	47	C(5)	O(4)	C(3)	C(2)	167
C(2)	N(1)	C(18)	C(17)	-178	C(6)	O(7)	C(8)	C(9)	175
C(2)	N(1)	C(19)	C(20)	65	C(8)	O(7)	C(6)	C(5)	-128
C(18)	N(1)	C(2)	C(3)	78	C(12)	O(13)	C(14)	C(15)	174
C(18)	N(1)	C(19)	C(20)	-172	C(14)	O(13)	C(12)	C(11)	166
C(19)	N(1)	C(2)	C(3)	-159	C(15)	O(16)	C(17)	C(18)	171
C(19)	N(1)	C(18)	C(17)	59	C(17)	O(16)	C(15)	C(14)	-116
C(9)	N(10)	C(11)	C(12)	75	C(20)	O(21)	C(22)	C(23)	102
C(9)	N(10)	C(29)	C(28)	-156	C(22)	O(21)	C(20)	C(19)	-177
C(11)	N(10)	C(9)	C(8)	-177	C(23)	O(24)	C(25)	C(26)	-168
C(11)	N(10)	C(29)	C(28)	82	C(25)	O(24)	C(23)	C(22)	86
C(29)	N(10)	C(9)	C(8)	62	C(26)	O(27)	C(28)	C(29)	84
C(29)	N(10)	C(11)	C(12)	-162	C(28)	O(27)	C(26)	C(25)	162

Description de la structure et discussion

Cation complexe

Il est représenté sur la Fig. 2. L'ion Ba^{2+} est dans la cavité du (322); il est entouré par les neuf hétéroatomes de celui-ci et par deux molécules d'eau. Le (322) ne remplace pas totalement la couche de solvata-tion du cation Ba^{2+} .

Le polyèdre de coordination du baryum est formé par 11 atomes. La coordinence 11 est très rare en chimie inorganique (Muetterties & Wright, 1967). Elle a été trouvée dans le composé $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ (Ueki, Zalkin & Templeton, 1966; Taylor, Mueller & Hitterman, 1966). Des coordinences de 11 ont également été observées dans le composé $B_9C_2H_{11}$ et ses dérivés (Muetterties & Wright, 1967). C'est la première fois, à notre connaissance, que l'on trouve cette coordinence pour l'ion Ba^{2+} . Le polyèdre de coordination du baryum est formé d'une pyramide à base hexagonale déformée surmontée par un quadrilatère formé par les atomes O(21), O(24), O(27) et H_2O . La molécule H_2O' se trouve au sommet de la pyramide; les atomes qui font partie de la base hexagonale ne sont pas coplanaires, car N(1) et N(10) s'écartent de plus de 0,18 Å du meilleur plan moyen passant par les six atomes. Les quatre atomes du quadrilatère sont à peu près coplanaires: ils s'écartent de moins de 0,1 Å du meilleur plan moyen. Cette géométrie a été observée dans la série des carboranes B_9C_2 ; elle admet la symétrie C_{2v} . La souplesse du (322) étant limitée, le polyèdre de co-ordination de l'ion Ba^{2+} ne possède pas cette symétrie.

Liaisons Ba^{2+} -hétéroatomes

Les longueurs des liaisons Ba^{2+} -N(1) et Ba^{2+} -N(10) sont de 3,084 (6) et 3,179 (5) Å respectivement. Elles sont significativement différentes; l'ion Ba^{2+} n'est pas situé au centre de la cavité du (322). Les distances Ba^{2+} -O valent 2,91 Å en moyenne, soit 0,1 Å de plus que dans le $(222)Ba(SCN)_2 \cdot H_2O$ (Metz, Moras & Weiss, 1973). Ces distances sont comprises entre 2,796 (4) et 3,092 (7) Å; cet intervalle est assez impor-

tant. Le rayon ionique du Ba^{2+} pour la coordinence de 11 est de 1,44 Å environ (Ahrens, 1952; Pauling, 1960); si nous y ajoutons le rayon de van der Waals de l'azote ou de l'oxygène nous obtenons les valeurs sui-vantes Ba^{2+} -N=2,94 et Ba^{2+} -O=2,84 Å. Les distan-ces observées sont significativement plus grandes que les distances calculées; cela est dû à la taille de la cavité interne du (322). Ces liaisons sont essentielle-ment du type électrostatique.

Conformation du (322)

Nous retrouvons les mêmes caractéristiques que dans le $(222)Ba(SCN)_2 \cdot H_2O$. Mais ici, les deux doub-lets libres de N(1) et N(10) ne sont plus colinéaires, l'angle N(1)- Ba^{2+} -N(10) est de 154° [176° dans le $(222)Ba(SCN)_2 \cdot H_2O$]. La distance N(1)-N(10) vaut 6,10 (1) Å.

Le (322), comme le cation complexe, n'admet aucune symétrie. Les angles dièdres autour des liaisons C-C valent 60° en moyenne. Les quatre atomes d'oxygène de la face O(4)-O(7)-O(13)-O(16) sont presque co-planaires, les distances de ces quatre atomes au meil-leur plan moyen sont inférieures à 0,04 Å. Les angles O(4)-A-O(16) et O(7)-B-O(13) ou A et B sont respec-tivement les points d'intersection de N(1)···N(10) avec les 2 plans qui lui sont normaux et qui passent par O(4)-O(16) et O(7)-O(13) sont de 164° en moyenne. La face O(13)-O(16)-O(21)-O(24)-O(27) est égale-ment grande ouverte, mais la troisième face O(4)-O(7)-O(21)-O(24)-O(27) est très étroite, les chaînes qui la délimitent sont rabattues l'une vers l'autre.

Les molécules d'eau et les anions thiocyanates

Les molécules d'eau participent à l'entourage de l'ion Ba^{2+} et forment des liaisons hydrogène avec les anions. Les distances H_2O -anion sont les suivantes: H_2O -N, H_2O -S', H_2O' -N et H_2O' -N' sont égales à 3,03; 3,27; 2,97 et 3,12 Å respectivement. Les angles N- H_2O -S' et N- H_2O' -N' valent 103,7 (1) et 99,3 (2)°. Les deux molécules d'eau sont directement liées à trois atomes: elles admettent un entourage pyramidal tri-

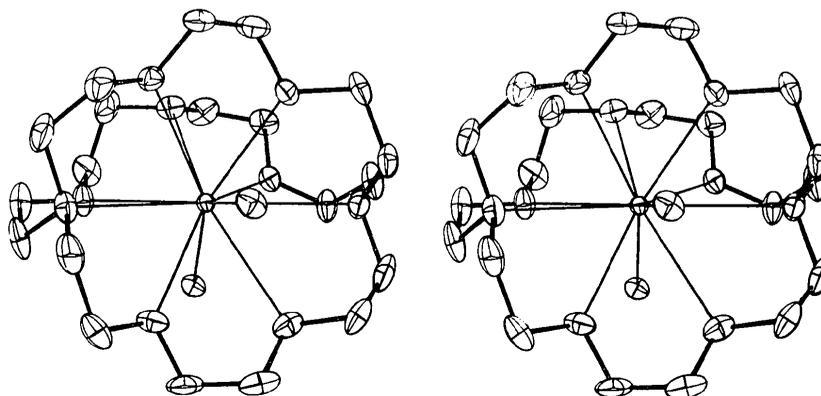


Fig. 2. Cation complexe (vue stéréoscopique).

gonal, car H_2O est à 0,67 Å environ du plan Ba, N, S' et $\text{H}_2\text{O}'$ est à 0,12 Å du plan Ba, N, N'.

Les anions thiocyanates ne sont pas liés à l'ion Ba^{2+} . La distance cation-anion la plus courte est de 5,15 Å. Il y a rupture totale de la paire ionique. Les deux anions ont une géométrie différente. L'anion noté (NCS) a la géométrie linéaire classique. Les angles $\text{H}_2\text{O}'\text{-N-C}$ et $\text{H}_2\text{O-N-C}$ valent 132,6 et 116,4° respectivement; ils indiquent que l'hybridation de l'azote est voisine d'une hybridation sp^2 . L'autre anion (NCS)' est coudé; l'angle $\text{N}'\text{-C}'\text{-S}'$ est de 167,2 (5)° et la liaison $\text{N}'\text{-C}'$ qui vaut 1,24 Å est significativement plus longue qu'une triple liaison $\text{N}\equiv\text{C}$ qui vaut normalement 1,158 Å. Les angles $\text{H}_2\text{O}'\text{-N}'\text{-C}'$ et $\text{H}_2\text{O-S}'\text{-C}'$ valent 103,1 et 90,8° respectivement. Cette déformation ne peut être expliquée par la présence de plusieurs formes canoniques $\text{N}\equiv\text{C-S}^-$ (a), $\text{N}^-\text{=C=S}$ (b) et $\text{N}^{2-}\text{-C}\equiv\text{S}^+$ (Livingstone, 1965; Banister, Moore & Padley, 1968).

Cohésion cristalline

Les cations complexes sont liés entre eux par des ponts hydrogène qui s'établissent entre les molécules d'eau et les anions. Le réseau cristallin est donc con-

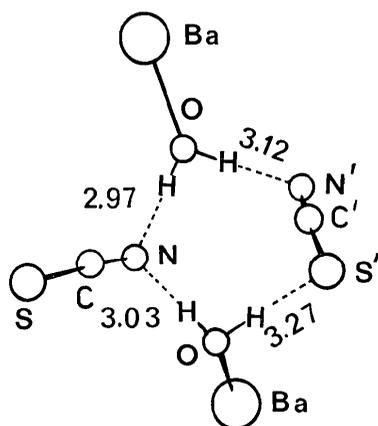


Fig. 3. Ponts hydrogène entre deux cations.

stitué de chaînes où se succèdent alternativement des cations complexes très volumineux et des paires anioniques. Ce système de liaison est représenté sur la Fig. 3.

La cohésion cristalline est assurée essentiellement par des attractions électrostatiques entre cations et anions. A ces liaisons, s'ajoutent celles que nous venons de mentionner et des contacts de van der Waals entre les chaînes; les valeurs des principaux contacts sont données dans le Tableau 4. L'empilement cristallin est représenté sur la Fig. 4.

Tableau 4. Principaux contacts de van der Waals (Å)

Le premier atome est dans la position (xyz) donnée dans le Tableau 1. Le symbole position comporte quatre chiffres qui indiquent la position équivalente du 2° atome avec les translations élémentaires qu'elle a subies. Codification des positions équivalentes: (1) xyz (2) $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ (3) $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ (4) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

Contact	Position	Distance
S·····C(28)	1/000	3,76
S·····C(23)	3/1 $\bar{0}$	3,87
C·····C(12)	4/00 $\bar{1}$	3,64
C·····C(28)	1/000	3,66
S'·····C(12)	4/ $\bar{0}$ 0 $\bar{1}$	3,71
S'·····C(5)	1/000	3,81
S'·····C(17)	3/0 $\bar{0}$ 0	3,82
C'·····C(26)	4/ $\bar{0}$ 0 $\bar{1}$	3,65
N'·····C(6)	4/00 $\bar{1}$	3,53
C(17)·····C(17)	2/011	3,70

La comparaison des structures des cryptates $(322)\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $(222)\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ montre que la coordinence du baryum est de 11 dans le premier et 10 dans le deuxième. Une coordinence plus élevée devrait entraîner une stabilité supérieure. Mais la cavité du (322) est plus grande que celle du (222); les distances Ba^{2+} -hétéroatomes sont donc plus longues dans le cryptate avec le (322). Les valeurs moyennes des distances Ba^{2+} -O et Ba^{2+} -N sont égales respectivement à 2,80 et 2,95 Å dans le $(222)\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et 2,91 et 3,13 Å dans le $(322)\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les interactions ion-dipôles sont plus faibles dans le cryptate avec le (322), ce qui explique la différence de stabilité observée.

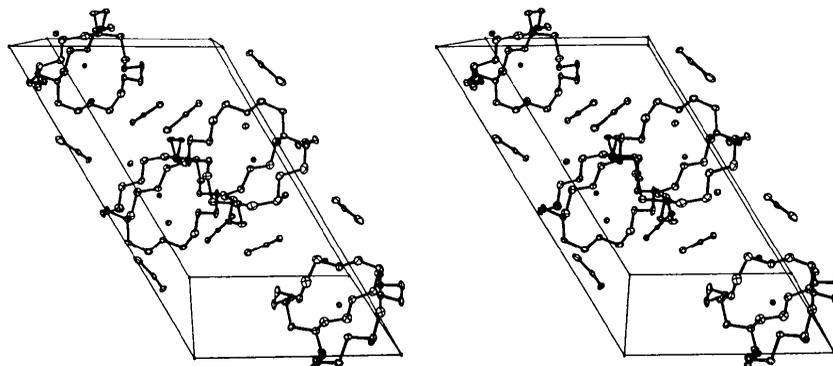


Fig. 4. Empilement cristallin (vue stéréoscopique).

Références

- AHRENS, L. H. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155–169.
- BANISTER, A. J., MOORE, L. F. & PADLEY, J. S. (1968). *Structural Studies on Sulphur Species, Inorganic Sulphur Chemistry*, edited by B. NICKLESS. pp. 152–153. Amsterdam: Elsevier.
- CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197–204.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. pp. 213–216 & pp. 255–285. Birmingham: Kynoch Press.
- LEHN, J. M. & SAUVAGE, J. P. (1971), *Chem. Commun.*, pp. 440–441.
- LIVINGSTONE, S. E. (1965). *Quart. Rev.* **19**, 386–425.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1971). *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1806–1808.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1382–1387.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- MUETTERTIES, E. L. & WRIGHT, C. M. (1967). *Quart. Rev. Chem. Soc.* **21**, 109–194.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. p. 538. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PREWITT, C. T. (1966), *SFLS-5*. Report ORNL-TM 305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- TAYLOR, J. C., MUELLER, M. H. & HITTERMAN, R. L. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 842–851.
- UEKI, T., ŽALKIN, A. TEMPLETON, D. H. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 836–842.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1393

The Crystal Structure of 5-Hydroxyuridine

BY ULF THEWALT* AND CHARLES E. BUGG

Institute of Dental Research and Department of Biochemistry, University of Alabama in Birmingham, University Station, Birmingham, Alabama 35294, U.S.A.

(Received 14 February 1973; accepted 24 February 1973)

Crystals of 5-hydroxyuridine are monoclinic, space group $P2_1$, with $a = 11.362$ (3), $b = 6.593$ (2), $c = 6.897$ (2) Å and $\beta = 97.65$ (3)°. X-ray diffraction data were collected with an automated diffractometer. The structure was solved by Patterson and trial-and-error methods and was refined by the least-squares method to $R = 0.026$. Hydroxyuracil bases are hydrogen bonded to form ribbons that run in the b direction and are stacked in the c direction. The stacking pattern, which is similar to that found in other crystal structures of 5-substituted pyrimidines, involves slight base overlap and interactions of atoms O(2) and O(5) with the pyrimidine rings of adjacent bases. The conformation about the glycosidic C–N bond is *anti*, with $\chi_{CN} = 42.1^\circ$. The ribose moiety is in the C(2')-*endo* conformation.

Introduction

The base-stacking patterns in crystals of purines and pyrimidines, and in fibers of helical polynucleotides, generally involve slight overlap of bases and are such that hetero-atom substituents interact with the ring systems of adjacent bases within the stacks (Bugg, Thomas, Sundaralingam & Rao, 1971; Bugg, 1972). Thus base-stacking patterns are largely governed by the distribution of hetero-atom substituents. An interesting effect on base-stacking patterns apparently results from the addition of halogen substituents to the 5-position of uracil bases, since in most crystal structures of 5-halogenated uracil derivatives the stacking

patterns involve interactions between the halogen substituents and the pyrimidine rings of neighboring bases (Bugg, Thomas, Sundaralingam & Rao, 1971; Bugg & Thewalt, 1972). We determined the crystal structure of 5-hydroxyuridine (Fig. 1) to see if a hydroxyl group at the 5 position of uracil would exert similar effects on the base-stacking pattern.

Experimental

Hydroxyuridine was crystallized as large clear plates by evaporating an acetonitrile solution that contained hydroxyuridine and a few drops of water. Weissenberg and oscillation photographs showed that these crystals are monoclinic; the space group is $P2_1$, as indicated by the systematic absence of reflections $0k0$ with k odd. A fragment (with approximate dimensions 0.05, 0.30 and 0.15 mm in the a , b and c directions, respectively)

* Permanent address: Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität, 33 Braunschweig, Pockelstrasse 4, Germany (BRD).