

## Structure Cristalline du Violurate de Strontium Tétrahydraté ( $C_4O_4N_3H_2$ )<sub>2</sub>Sr. 4H<sub>2</sub>O

PAR MICHELLE HAMELIN

Laboratoire de Cristalchimie, Tour 44, 11 Quai St Bernard, Paris 5e, France

(Reçu le 18 décembre 1974, accepté le 22 mai 1975)

Strontium violurate tetrahydrate crystallizes in the monoclinic system, space group  $P2_1/a$  with four molecules in a unit cell of dimensions  $a=22.17$ ,  $b=4.98$ ,  $c=14.47$  Å,  $\beta=104^\circ$ . Three-dimensional intensity data were collected by the multiple-film method with Cu  $K\alpha$  radiation. The structure was determined by the heavy-atom method and refined by the full-matrix least-squares procedure to a weighted  $R$  value of 0.09 for 2800 reflexions including those of zero intensity. The violurate anions are asymmetric with respect to the cation. One of the ligands is chelated to the strontium through its oximino nitrogen atom and the other through its oximino oxygen atom. The molecules are linked together by a hydrogen-bond network.

### Introduction

L'étude structurale du violurate de strontium tétrahydraté présente l'intérêt d'apporter une contribution au mode de chélation d'ions métalliques à des anions possédant des fonctions oxime.

En 1967, nous avons signalé que, dans ce composé, contrairement aux résultats obtenus pour le violurate de cuivre où le cation s'unit aux atomes d'azote des fonctions oxime (Hamelin, 1972), il existe une dissymétrie des anions violurates autour du cation. L'atome de strontium se lie à l'atome d'azote de la fonction oxime d'un anion violurate et à l'atome d'oxygène de la fonction oxime de l'autre anion violurate.

Lacey, Macdonald, McConnell, & Shannon (1971) mentionnent un résultat analogue concernant un complexe de nickel. McConnell, Lacey, Macdonald & Shannon (1973) ont repris la structure de ce composé et ont confirmé l'orientation différente des fonctions oxime autour du nickel.

Nous rappelons, avec ces auteurs, qu'il est admis que les composés les plus stables se forment lorsque le cation s'unit aux atomes d'azote des fonctions oxime.

D'autre part, le strontium possède la particularité de donner des nombres de coordination inhabituels pouvant atteindre 9 [dipicolinate de strontium tétrahydraté (Palmer, Wong & Lewis, 1972)] ou 10 [permanganate de strontium trihydraté (Ferrari, Braibanti, Bigliardi & Manotti-Lanfredi, 1966)].

Ce présent travail, en précisant la structure du violurate de strontium, a permis d'aborder la localisation des atomes d'hydrogène, d'étudier la planéité de la molécule et de comparer les hétérocycles à ceux du violurate de cuivre (Hamelin, 1972).

### Partie expérimentale et données cristallographiques

Des monocristaux de ce composé ont été obtenus en mélangeant à chaud et en proportion stoechiométrique des solutions (0,1M) d'acide violurique et de chlorure de strontium, après 24 h dans une étuve à 70°. Il est

possible d'utiliser la strontiane comme l'indique Collet (1965).

Les teneurs en carbone, azote et hydrogène ont été contrôlées par des microanalyses. La présence de quatre molécules d'eau a été décelée au moyen d'une analyse par thermogravimétrie. La densité, évaluée par la méthode de flottaison, est de 2,05.

Les cristaux de coloration rouge s'éteignent parfaitement au microscope polarisant. La direction d'allongement fait un angle de 4° avec la direction d'extinction.

L'étude radiocristallographique a été entreprise sur un goniomètre de Weissenberg Nonius avec la radiation Cu  $K\alpha$ . Il en résulte que le violurate de strontium tétrahydraté cristallise dans le système monoclinique. L'axe binaire coïncide avec la direction d'allongement. Les paramètres définissant la maille cristalline sont:  $a=22,17 \pm 0,03$ ;  $b=4,983 \pm 0,005$ ;  $c=14,47 \pm 0,02$  Å,  $\beta=104^\circ$ ,  $Z=4$ . Le groupe spatial est  $P2_1/a$ . Nous indiquons que la loi d'extinction  $h+k=2n$  serait satisfaite sans la présence de taches de diffraction de très faibles intensités.

Compte-tenu du coefficient linéaire d'absorption  $\mu$  de 62 cm<sup>-1</sup>, nous avons choisi, pour l'étude structurale, un cristal de petites dimensions: 0,4 mm de longueur et 0,03 × 0,05 mm<sup>2</sup> de section. Des corrections d'absorption n'ont pas été effectuées.

Les diagrammes de Weissenberg du cristal, tournant autour de la direction d'allongement (axe binaire  $b$ ), furent enregistrés jusqu'à la strate d'ordre 5, en utilisant le dispositif d'intégration de Wiebenga. Nous obtenons près de 2900 taches de diffraction. Leurs intensités furent évaluées au densitomètre Huet et corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. La méthode statistique de Wilson fut appliquée pour la mise à l'échelle des strates et le calcul du coefficient moyen de température, soit  $B=1,3$  Å<sup>2</sup>. Les facteurs de diffusion des divers atomes de la molécule furent pris des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) sauf pour le strontium (Cromer & Waber, 1965) et l'hydrogène (Stewart, Davidson & Simpson, 1965).

### Détermination et affinement de la structure

La position de l'atome de strontium a été déterminée par le calcul de la fonction tridimensionnelle de Patterson. Un affinement par le programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) a fourni les coordonnées suivantes:  $x=0,252a$ ;  $y=0,112b$ ;  $z=0,242c$ . La méthode de l'atome lourd a été efficace pour obtenir la configuration moléculaire. Les paramètres atomiques ont été affinés par moindres carrés en faisant intervenir la matrice entière et en utilisant le programme *SAPHYR* (modification du programme *ORFLS*). Nous avons tenu compte de la diffusion anormale due à l'atome de strontium.

Etant donné le pourcentage élevé des taches de diffraction non observées, de l'ordre de 30% des réflexions enregistrées, nous avons effectué deux séries d'affinement (Thomas, Shoemaker & Eriks, 1964). Un premier affinement fut entrepris sans faire intervenir les plans de réflexions nulles. Le facteur  $R$  atteignit la valeur de 0,08 ( $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ). La configuration de la molécule est représentée par ses projections sur les plans  $xOz$  (Fig. 1) et  $xOy$  (Fig. 2).

La série différence révèle des sommets de 0,4 à 0,8e Å<sup>3</sup> susceptibles de représenter des atomes d'hydrogène. Elle montre également que la liaison O(w3)-O(w4) de 2,93 Å ne doit pas correspondre à une liaison hydrogène. Ce résultat fut corroboré par le fait que cette liaison ne prenait pas une direction acceptable lors de l'étude sur l'environnement de ces molécules d'eau.

Finalement, les positions des atomes d'hydrogène des fonctions imine seraient nettement déterminées au voisinage des positions théoriques. Les hydrogènes des molécules d'eau O(w1), O(w3) et O(w4) seraient également localisés. Pour la molécule d'eau O(w2) qui participe à quatre liaisons hydrogène, un sommet se constate au voisinage de chacune de ces liaisons: un phénomène de désordre serait possible. Toutefois, le sommet proche de la forte liaison O(w2)-O(w1) (2,74 Å) et celui de densité la plus élevée (0,8e Å<sup>3</sup>) proche de la liaison O(w2)-O(8<sup>ii</sup>B) (2,85 Å) correspondent à deux hydrogènes bifides et à une hypothèse acceptable pour cette molécule d'eau. Ces données provenant des rayons X seraient à préciser par diffraction des neutrons.

Tableau 1. Coordonnées expérimentales des atomes d'hydrogène

H(N1)	0,055	0,620	0,248
H(N2)	-0,015	0,200	0,432
H(N4)	0,450	0,560	0,272
H(N5)	0,505	0,260	0,022
H1(w1)	0,250	0,660	0,094
H2(w1)	0,270	0,480	0,144
H1(w2)	0,170	0,120	0,064
H2(w2)	0,320	0,380	0,910
H1(w3)	0,260	0,600	0,432
H2(w3)	0,280	0,400	0,432
H1(w4)	0,340	0,0	0,310
H2(w4)	0,390	0,940	0,344

Les calculs ultérieurs ont été effectués en introduisant les atomes d'hydrogène avec leurs coordonnées expérimentales (Tableau 1) et en considérant pour O(w2) l'hypothèse éliminant le désordre.

Il s'est avéré qu'après un cycle d'affinement, les hydrogènes étant affectés des coefficients de température isotropes des atomes auxquels ils sont liés, leurs coordonnées furent peu modifiées et leurs coefficients de température ont évolué sans anomalie.

En fin d'affinement, un poids fut attribué à chacun des facteurs de structure observés. Sa valeur fut calculée par la méthode de Cruickshank (1961). Le facteur  $R$  fut de 0,07 et le coefficient  $\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2 / (m - n)$  de 0,908 est voisin de 1 ( $m$  est le nombre d'observations et  $n$  le nombre de paramètres variables).

Dans le second affinement, tous les plans de réflexions furent utilisés. Les facteurs de structure non observés furent introduits avec la moitié des valeurs des facteurs de structure minima par zones de  $\sin \theta$ . Ils furent groupés en un seul ensemble pour calculer le poids à appliquer à chacun d'eux. Le facteur  $R$  fut de 0,10 et pondéré de 0,09.\*

Les longueurs des liaisons et les angles de valence, calculés par le programme *NRC 12* (Pippy & Ahmed, 1967) à la suite de chacun de ces deux affinements, présentent des écarts qui sont dans les limites des erreurs.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31145; 20 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Coordonnées atomiques

Les écarts-type, notés entre parenthèses, sont multipliés par 10<sup>4</sup>.

	$x$	$y$	$z$
C(1)	0,1114 (4)	0,2898 (21)	0,3079 (5)
C(2)	0,0180 (4)	0,4417 (21)	0,3509 (6)
C(3)	0,0754 (4)	0,0625 (22)	0,4389 (6)
C(4)	0,1195 (4)	0,0795 (21)	0,3805 (5)
C(5)	0,3913 (4)	0,3286 (20)	0,1900 (6)
C(6)	0,4873 (4)	0,4510 (20)	0,1471 (6)
C(7)	0,4269 (4)	0,0707 (21)	0,0652 (6)
C(8)	0,3820 (4)	0,1230 (21)	0,1172 (5)
N(1)	0,0634 (3)	0,4591 (17)	0,3009 (5)
N(2)	0,0246 (3)	0,2422 (17)	0,4179 (5)
N(3)	0,1646 (4)	-0,1173 (4)	0,4035 (6)
N(4)	0,4441 (3)	0,4843 (16)	0,1992 (4)
N(5)	0,4780 (3)	0,2492 (19)	0,0812 (5)
N(6)	0,3293 (4)	-0,0346 (19)	0,1156 (6)
O(1)	0,1475 (3)	0,3257 (17)	0,2536 (4)
O(2)	0,4730 (3)	-0,0927 (16)	0,3379 (5)
O(3)	0,0764 (3)	-0,1104 (17)	0,5024 (5)
O(4)	0,2012 (4)	-0,1393 (22)	0,3528 (6)
O(5)	0,3567 (3)	0,3686 (15)	0,2445 (4)
O(6)	0,5338 (3)	0,6004 (15)	0,1582 (4)
O(7)	0,4256 (3)	-0,1083 (15)	0,0058 (4)
O(8)	0,3168 (3)	-0,2279 (16)	0,0573 (4)
O(w1)	0,2345 (3)	0,5722 (17)	0,1558 (5)
O(w2)	0,1524 (3)	-0,0150 (19)	0,0949 (5)
O(w3)	0,2752 (3)	0,3916 (18)	0,3911 (5)
O(w4)	0,3442 (3)	-0,1209 (18)	0,3584 (5)
Sr	0,2522 (0)	0,1077 (2)	0,2424 (1)

Les résultats concernant les paramètres atomiques (Tableaux 2 à 5) proviennent du deuxième affinement. Les erreurs sur les positions atomiques sont inférieures à 0,012 Å.

Tableau 3. Coefficients d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^4$ )

Les écarts-type sont notés entre parenthèses.

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
C(1)	10 (1)	129 (46)	23 (4)	3 (7)	1 (2)	-7 (10)
C(2)	14 (2)	157 (49)	21 (4)	-1 (8)	6 (2)	2 (11)
C(3)	10 (2)	165 (50)	30 (4)	-5 (7)	2 (2)	24 (11)
C(4)	13 (2)	151 (48)	21 (4)	22 (8)	6 (2)	3 (11)
C(5)	9 (2)	109 (46)	30 (4)	12 (7)	6 (2)	-9 (11)
C(6)	14 (2)	75 (45)	22 (4)	-2 (7)	4 (2)	-7 (10)
C(7)	9 (2)	171 (48)	21 (4)	-1 (7)	4 (2)	0 (11)
C(8)	8 (2)	146 (46)	26 (4)	20 (7)	5 (2)	3 (11)
N(1)	4 (1)	206 (40)	32 (3)	-5 (6)	7 (2)	4 (10)
N(2)	10 (1)	121 (37)	24 (3)	-6 (6)	9 (2)	9 (9)
N(3)	14 (2)	454 (60)	45 (5)	-21 (9)	8 (2)	-48 (15)
N(4)	4 (1)	179 (38)	22 (3)	9 (5)	8 (2)	13 (9)
N(5)	12 (2)	199 (43)	33 (4)	-11 (7)	5 (2)	-33 (11)
N(6)	16 (2)	157 (45)	41 (4)	-30 (7)	8 (2)	-6 (11)
O(1)	15 (1)	299 (41)	39 (3)	-4 (6)	12 (2)	0 (10)
O(2)	13 (1)	249 (38)	45 (4)	-26 (6)	12 (2)	-28 (10)
O(3)	16 (1)	259 (39)	41 (3)	8 (6)	11 (2)	17 (10)
O(4)	22 (2)	541 (58)	57 (5)	-9 (9)	15 (2)	12 (14)
O(5)	10 (1)	254 (36)	31 (3)	0 (6)	10 (2)	-7 (9)
O(6)	10 (1)	199 (35)	40 (3)	-3 (6)	10 (6)	-5 (9)
O(7)	11 (1)	221 (35)	33 (3)	-9 (6)	10 (2)	-38 (9)
O(8)	17 (1)	195 (36)	36 (3)	-24 (6)	11 (2)	-32 (9)
O(w1)	14 (1)	283 (40)	42 (3)	-1 (6)	9 (2)	-2 (10)
O(w2)	23 (2)	379 (46)	35 (3)	2 (8)	9 (2)	2 (11)
O(w3)	23 (2)	291 (43)	37 (3)	4 (7)	8 (2)	-36 (11)
O(w4)	15 (1)	336 (44)	57 (4)	3 (7)	9 (2)	46 (12)
Sr	6 (0)	145 (4)	19 (0)	0 (1)	4 (0)	-2 (1)

Tableau 4. Longueurs des liaisons (Å)

Les écarts-type, notés entre parenthèses, sont multipliés par  $10^3$ .

C(1)-C(4)	1,462 (13)	C(5)-C(8)	1,447 (13)
C(3)-C(4)	1,444 (12)	C(7)-C(8)	1,413 (11)
C(1)-N(1)	1,342 (12)	C(5)-N(4)	1,383 (11)
C(2)-N(1)	1,381 (11)	C(6)-N(4)	1,368 (10)
C(2)-N(2)	1,370 (12)	C(6)-N(5)	1,365 (12)
C(3)-N(2)	1,411 (12)	C(7)-N(5)	1,415 (12)
C(4)-N(3)	1,381 (14)	C(8)-N(6)	1,402 (12)
C(1)-O(1)	1,268 (10)	C(5)-O(5)	1,245 (10)
C(2)-O(2)	1,225 (12)	C(6)-O(6)	1,248 (11)
C(3)-O(3)	1,256 (12)	C(7)-O(7)	1,234 (11)
N(3)-O(4)	1,226 (12)	N(6)-O(8)	1,266 (11)
Sr-O(1)	2,604 (7)	Sr-N(6)	2,889 (8)
Sr-O(4)	2,498 (9)	Sr-O(5)	2,649 (6)
Sr-O(w1)	2,614 (8)	Sr-O(w3)	2,518 (7)
Sr-O(w2)	2,735 (7)	Sr-O(w4)	2,563 (8)

### Description et discussion de la structure

La structure du violurate de strontium tétrahydraté, projetée sur un plan perpendiculaire à l'axe binaire (Fig. 1) montre que les molécules s'associent entre elles par des liaisons hydrogène de fonctions imine N(2)-O(3<sup>III</sup>A), N(5)-O(7<sup>III</sup>B) pour donner des chaînes reliées par des ponts hydrogène provenant de fonctions imine N(1)-O(6<sup>I</sup>A) N(4)-O(2<sup>I</sup>) et de molécules d'eau O(w2)-O(8<sup>III</sup>B), O(w2)-O(7<sup>III</sup>B), O(w3)-N(3<sup>II</sup>)-O(w4)-O(2<sup>I</sup>).

Tableau 5. Angles de valence (°)

Les écarts-type, notés entre parenthèses, sont multipliés par 10.

C(4)-C(1)-N(1)	117,4 (8)	C(8)-C(5)-N(4)	115,5 (7)
C(4)-C(1)-O(1)	124,2 (8)	C(8)-C(5)-O(5)	125,1 (8)
N(1)-C(1)-O(1)	118,4 (8)	N(4)-C(5)-O(5)	119,3 (8)
C(1)-N(1)-C(2)	126,0 (8)	C(5)-N(4)-C(6)	124,8 (8)
N(1)-C(2)-O(2)	123,5 (8)	N(4)-C(6)-O(6)	121,6 (8)
N(2)-C(2)-O(2)	119,6 (8)	N(5)-C(6)-O(6)	120,4 (8)
N(1)-C(2)-N(2)	116,9 (8)	N(4)-C(6)-N(5)	117,9 (8)
C(2)-N(2)-C(3)	123,5 (8)	C(6)-N(5)-C(7)	123,5 (8)
C(4)-C(3)-N(2)	117,2 (8)	C(8)-C(7)-N(5)	116,1 (8)
N(2)-C(3)-O(3)	117,3 (8)	N(5)-C(7)-O(7)	116,5 (8)
C(4)-C(3)-O(3)	125,3 (8)	C(8)-C(7)-O(7)	127,4 (8)
C(3)-C(4)-N(3)	111,9 (8)	C(7)-C(8)-N(6)	125,6 (8)
C(1)-C(4)-N(3)	129,1 (8)	C(5)-C(8)-N(6)	112,1 (8)
C(4)-N(3)-O(4)	117,8 (9)	C(8)-N(6)-O(8)	118,7 (8)
O(w3)-Sr-O(w4)	75,3 (2)	O(8)-O(w1)-O(w2)	92,0 (3)
O(w3)-Sr-O(4)	76,0 (3)	O(5)-O(w1)-O(8)	71,8 (3)
O(4)-Sr-O(5)	70,1 (2)	O(1)-O(w2)-O(w1)	109,8 (2)
O(5)-Sr-N(6)	58,3 (2)	O(1)-O(w2)-O(7 <sup>III</sup> B)	81,3 (3)
N(6)-Sr-O(w1)	87,4 (2)	O(7 <sup>III</sup> B)-O(w2)-O(8 <sup>III</sup> B)	58,6 (3)
O(w1)-Sr-O(5)	118,4 (2)	O(4)-O(w3)-N(3 <sup>II</sup> )	107,8 (4)
O(w1)-Sr-O(1)	68,3 (2)	N(3 <sup>II</sup> )-O(w3)-O(w4)	92,9 (3)
O(w2)-Sr-O(1)	65,2 (2)	O(w4)-O(w3)-O(4)	65,8 (3)
O(w2)-Sr-O(w1)	80,1 (2)	O(w3)-O(w4)-O(2 <sup>I</sup> )	127,3 (3)
O(4)-Sr-O(1)	67,3 (2)	O(2 <sup>I</sup> )-O(w4)-O(5)	71,4 (2)
Sr-O(w1)-O(5)	57,7 (3)	Sr-O(w3)-O(w4)	108,8 (4)
Sr-O(w1)-O(w2)	145,7 (3)	Sr-O(w3)-O(4)	107,8 (4)
Sr-O(w2)-O(1)	55,0 (3)	Sr-O(w4)-O(5)	56,3 (3)
Sr-O(w2)-O(w1)	65,0 (3)	Sr-O(w4)-O(w3)	96,7 (3)

### Longueurs des liaisons et angles de valence

Les longueurs des liaisons comparables des hétérocycles présentent des différences non significatives à l'exception de N(1)-C(1) (1,34 Å) plus courte que N(4)-C(5) (1,38 Å) et C(3)-C(4) (1,44 Å) plus longue que C(7)-C(8) (1,41 Å) (Tableau 4).

Les liaisons C-C sont du type  $sp_2-sp_2$  comme dans le violurate de cuivre. Les liaisons C-N entre 1,34 et 1,42 Å rappellent celles qui existent dans les cycles pyrimidiques. Dans le violurate de cuivre, l'une de ces liaisons est un peu plus courte (1,32 Å). Nous remarquons également que la liaison de la fonction cétonique située entre les deux fonctions imine est plus courte (1,22 Å) pour l'un des anions violurates que pour l'autre (1,25 Å). Celle-ci présente le caractère d'une fonction à tendance énolique, que l'on retrouve dans la thymine (Ozeki, Sakabe & Tanaka, 1969) où s'établit également une liaison N-H...O=C avec pour la fonction cétonique une valeur de 1,246 Å.

Il est, d'autre part, remarquable que l'un des anions violurates se présente sous la forme nitrosoénolique [N(3)-O(4)=1,22 Å], tandis que pour l'autre anion violurate, on obtient la forme oxime cétonique avec l'allongement de la liaison N(6)-O(8) (1,26 Å).

Les angles de valence qui se correspondent dans les hétérocycles sont identiques ou diffèrent au plus de 3°. La dissymétrie des fonctions oxime se traduit par une plus grande ouverture de l'angle C(7)-C(8)-N(6) (126°) comparé à C(3)-C(4)-N(3) (112°). L'inverse se constate nécessairement pour C(1)-C(4)-N(3) (129°) comparé à C(5)-C(8)-N(6) (112°).

*Planéité*

La planéité des diverses parties de la molécule a été étudiée par la méthode de Schomaker, Waser, Marsh & Bergman (1959) en utilisant, pour les calculs, le programme *NRC 22* (Pippy & Ahmed, 1967). Les tests de Cruickshank (1949) ont été appliqués avant d'at-

tribuer aux écarts  $d_{pi}$  des valeurs significatives. ( $d_{pi}$  est la distance de l'atome  $i$  au plan moyen.) L'écart-type  $\sigma_{pi}$  est inférieur à 0,011 Å (Tableau 5).

Les hétérocycles ne sont pas rigoureusement plans (Tableau 6). L'atome de carbone C(3) est à 0,037 Å du plan moyen 1. Cet écart est nettement significatif

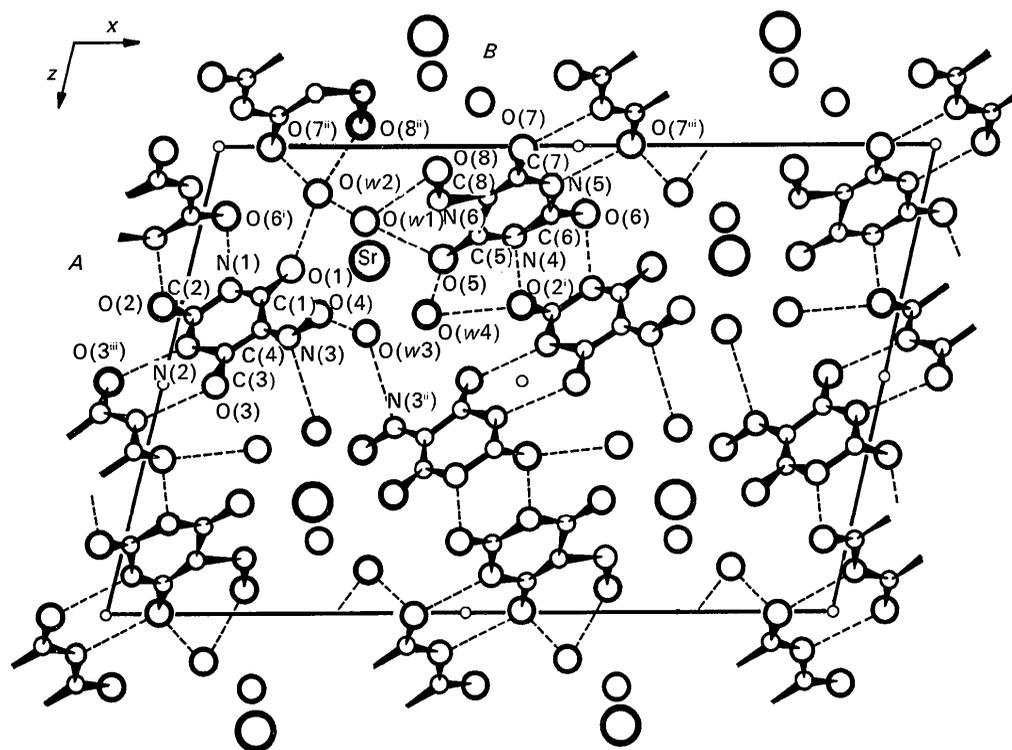


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe  $b$ .

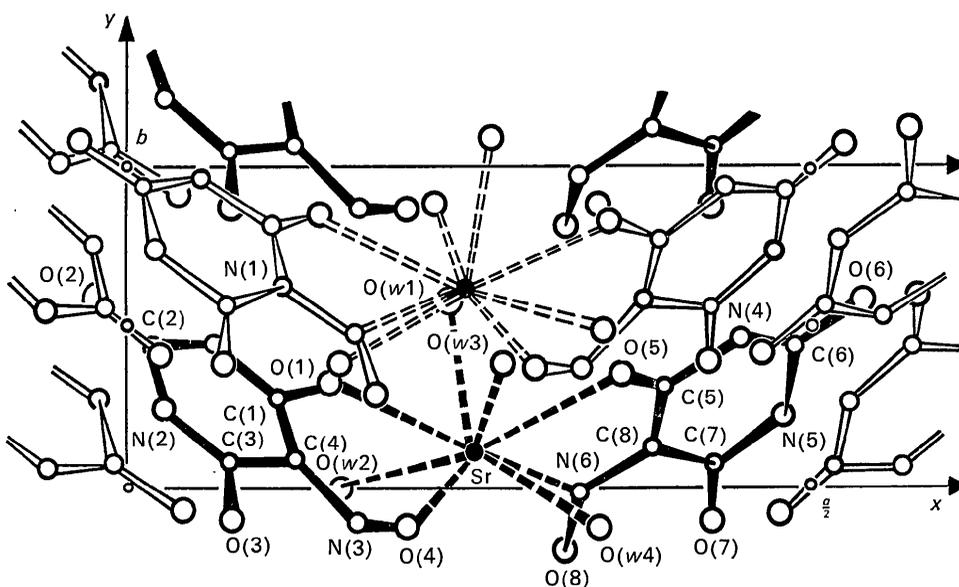


Fig. 2. Projection de la structure parallèlement à l'axe  $c$ .

( $d_{pi}/\sigma_{pi}=3,09$ ). Les atomes de carbone C(7) et C(8) sont très proches du plan moyen 2 avec des distances respectives de 0,029 et 0,031 Å. Ces écarts sont significatifs ( $d_{pi}/\sigma_{pi}=2,7$ ).

Tableau 6. Plans moyens

(1) Equation du plan moyen relatif à l'hétérocycle: C(1), N(1), C(2), N(2), C(3), C(4)

$$-0,3878x - 0,6181y - 0,6838z + 4,3972 = 0$$

Ecarts des atomes à ce plan (en Å)

C(1)	0,026	C(4)	0,009
C(2)	0,009	N(1)	-0,024
C(3)	-0,037	N(2)	0,018

(2) Equation du plan moyen relatif à l'hétérocycle: C(5), N(4), C(6), N(5), C(7), C(8)

$$-0,3417x + 0,6310y - 0,6965z + 3,5387 = 0$$

Ecarts des atomes à ce plan (en Å)

C(5)	-0,014	C(8)	0,031
C(6)	0,009	N(4)	-0,004
C(7)	-0,029	N(5)	0,007

L'atome d'oxygène O(4) est à 0,20 Å du plan 1 et l'atome d'oxygène O(8) à 0,07 Å du plan 2 ce qui corrobore la dissymétrie des fonctions oxime autour du strontium.

D'autre part, l'hybridation  $sp_2$  des atomes de carbone est en accord avec la planéité des liaisons qui les entoure. Celle-ci est rigoureuse avec une valeur de  $\chi^2$  inférieure à 1,6 pour tous les atomes de carbone sauf pour C(3) ( $\chi^2=9$ ) et C(8) ( $\chi^2=38$ ). Mais l'écart de C(3) au plan N(2), O(3), C(3), C(4) n'est que de 0,03 Å et celui de C(8) au plan C(7), C(8), C(5), N(6) de 0,05 Å.

Les hétérocycles font entre eux un angle de  $77^\circ$ , ils sont inclinés d'environ  $51^\circ$  sur le plan  $xOz$ . L'atome de strontium est respectivement à 0,08 Å et 0,10 Å des plans moyens 1 et 2, donc proche de leur intersection.

### Liaisons hydrogène

Des liaisons hydrogène se forment à partir des fonctions imine (Fig. 1, Tableau 7), avec des longueurs variant de 2,82 à 2,97 Å. Elles sont du type  $N-H \cdots O=C$  et rappellent en particulier celles qui existent dans les dérivés barbituriques (Gartland & Craven, 1974) lorsque des cycles sont, comme dans le violurate de strontium, accepteurs et donneurs.

Tableau 7. Longueurs des liaisons hydrogène (Å)

N(1)—O(6 <sup>A</sup> )	2,97	N(4)—O(2 <sup>I</sup> )	2,87
N(2)—O(3 <sup>IIA</sup> )	2,84	N(5)—O(7 <sup>IIIB</sup> )	2,82
O(w1)—O(8)	2,76	O(w3)—O(4)	2,83
O(w1)—O(5)	2,88	O(w3)—N(3 <sup>II</sup> )	2,94
O(w2)—O(w1)	2,74	O(w4)—O(5)	2,99
O(w2)—O(1)	2,88	O(w4)—O(2 <sup>I</sup> )	2,94
O(w2)—O(8 <sup>IB</sup> )	2,85		
O(w2)—O(7 <sup>IIIB</sup> )	2,82		

Les atomes d'hydrogène, localisés sur une série différence (Tableau 1) correspondent à des angles  $N-H \cdots O$  entre  $145$  et  $174^\circ$ . Ces valeurs sont conformes à celles qui sont observées dans ce type de liaisons.

Les molécules d'eau, de même que les fonctions imine, contribuent à la cohésion du cristal en formant des liaisons hydrogène. Elles sont aussi coordonnées à l'atome de strontium (Fig. 3).

Les molécules d'eau O(w1) et O(w2) participent respectivement à trois et quatre liaisons hydrogène, de

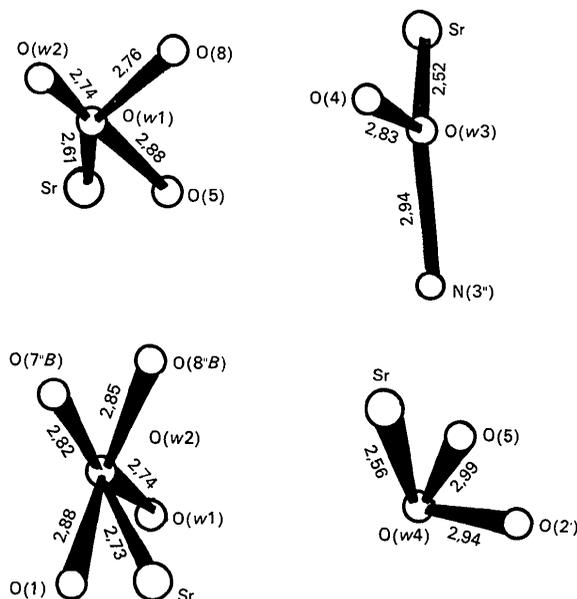


Fig. 3. Environnement des molécules d'eau.

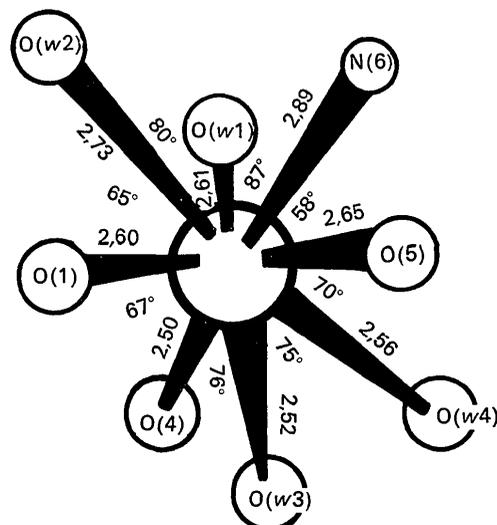


Fig. 4. Environnement de l'atome de strontium.

valeurs normales entre 2,74 et 2,88 Å. Relativement aux molécules d'eau O(w3) et O(w4), nous observons pour chacune d'elles, deux faibles liaisons hydrogène entre 2,88 et 2,99 Å.

La molécule d'eau O(w1) est caractérisée par un environnement tétraédrique déformé. L'un des hydrogènes serait proche de la liaison O(w1)-O(8) et l'autre de la liaison O(w1)-O(5). Les angles O(w1)-H1(w1)-O(8) et O(w1)-H2(w1)-O(5) sont voisins de 140°. Si l'on se repère au plan moyen O(w1), H1(w1), H2(w1), O(8), O(5), l'atome de strontium est à 0,9 Å de ce plan et l'oxygène O(w2) en est à -1,3 Å. L'oxygène O(w1) semble bien jouer le rôle d'accepteur dans la liaison O(w1)-O(w2) comme l'indiquait la série différence. Il en résulterait que cette molécule d'eau appartiendrait au type de coordination *H* (Chidambaram, Sequeira & Sikka 1964) dans la classe 2 de Ferraris & Franchini-Angela (1972).

Pour la molécule d'eau O(w2), il existe un doute entre l'hypothèse d'hydrogènes bifides et celle d'un phénomène de désordre du fait des quatre liaisons hydrogène.

En ce qui concerne les molécules d'eau O(w3) et O(w4), les liaisons de coordination O(w3)-Sr et O(w4)-Sr sont presque dans le plan moyen de leurs liaisons hydrogènes respectives en y faisant participer les hydrogènes qui s'y rapportent. Un type de coordination *D* (classe 1) se trouve particulièrement déterminé pour la molécule d'eau O(w3), le strontium est à 0,2 Å du plan moyen O(w3), H1(w3), H2(w3), O(4), N(3<sup>11</sup>).

Ces considérations seraient à corroborer avec une détermination plus précise des atomes d'hydrogène.

#### Environnement de l'atome de strontium

Dans ce composé, l'atome de strontium présente la coordinence 8 habituelle (Fig. 4). L'environnement forme un prisme à bases triangulaires. Deux atomes d'oxygène de fonctions cétoniques O(1) et O(5) le complètent. Ils sont situés respectivement à 1,80 et 1,25 Å de l'une des bases O(w1), O(w2), N(6) et à 1,72 et 1,78 Å de l'autre base O(w3), O(w4), O(4). L'atome de strontium est presque à mi-distance de ces plans (1,72 et 1,78 Å).

Un environnement comparable se constate dans l'hydroxyde de strontium monohydraté (Bärnighausen & Weidlein, 1967). Il est constitué d'atomes aux sommets d'un prisme triangulaire et de deux atomes d'oxygène. Ceux-ci appartiennent à des molécules d'eau et se placent contrairement au violurate de strontium, dans les plans deux faces latérales. Nous indiquons que l'antiprisme à bases carrées plus ou moins déformés est également signalé, notamment par Werner, Norrestam & Rönquist (1969) et Galigné (1971).

Les distances Sr-O entre 2,50 et 2,74 Å se retrouvent dans les exemples cités comme dans les composés même de coordinence 9 ou 10.

D'autre part, le strontium se place presque en position spéciale dans le plan *xOz*. Il est intéressant de mentionner ce résultat qui rappelle celui souligné pour le formiate de strontium (Galigné, 1971). Dans cette molécule, le strontium est presque en position spéciale sur l'un des axes de la maille cristalline.

#### Agitation thermique

Dans le violurate de strontium, comme dans le

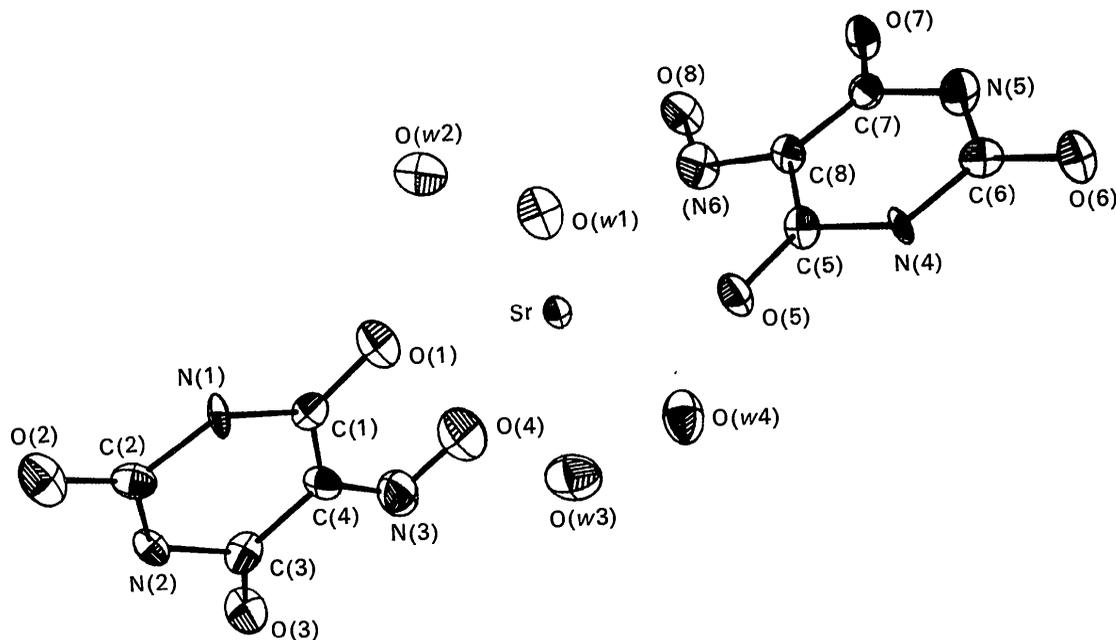


Fig. 5. Ellipsoïdes de vibration thermique des atomes de la molécule (programme *ORTEP*) et longueurs des liaisons dans les anions violurates (Å).

violurate de cuivre, les atomes sont peu agités. Une projection des ellipsoïdes de vibration thermique a été réalisée par le programme *ORTEP* (Johnson, 1965) (Fig. 5). Les atomes d'azote N(1) et N(4) se révèlent avec une anisotropie nettement marquée, contrairement aux atomes d'azote des deux autres fonctions imine N(2) et N(5).

Ce travail a été effectué par Mme Lepicard à qui je tiens à exprimer tous mes remerciements.

### Références

- BÄRNIGHAUSEN, H. & WEIDLEIN, J. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 252–258.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CHIDAMBARAM, R., SEQUEIRA, A. & SIKKA, S. K. (1964). *J. Chem. Phys.* **41**, 3616–3622.
- COLLET, V. (1965). Diplôme d'Etudes Supérieures.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65–82.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 45. Oxford: Pergamon Press.
- FERRARI, A., BRAIBANTI, A., BIGLIARDI, G. & MANOTTI-LANFREDI, A. M. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 681–685.
- FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572–3583.
- GALIGNÉ, J. L. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2429–2431.
- GARTLAND, G. L. & CRAVEN, B. M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 980–987.
- HAMELIN, M. (1967). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **264**, 2034–2036.
- HAMELIN, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 228–235.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- LACEY, M. S., MACDONALD, C. G., MCCONNELL, J. F. & SHANNON, J. S. (1971). *J. Chem. Soc. (D)*, 1206–1207.
- MCCONNELL, J. F., LACEY, M. J., MACDONALD, C. G. & SHANNON, J. S. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2477–2482.
- OZEKI, K., SAKABE, N. & TANAKA, J. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1038–1045.
- PALMER, K. J., WONG, R. Y. & LEWIS, J. G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 223–228.
- PIPPY, M. E. & AHMED, F. R. (1967). Division of Pure Physics, Nat. Res. Council, Ottawa, Canada, *NRC12*, *NRC22*.
- SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600–604.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- THOMAS, R., SHOEMAKER, C. B. & ERIKS, K. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 12–20.
- WERNER, P.-E., NORRESTAM, R. & RÖNNQUIST, O. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 714–719.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 370

## The Crystal Structure of a 1:1 Octahydrate Complex of Calcium Chloride with 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecane

BY P. P. NORTH, E. C. STEINER, F. P. VAN REMOORTERE AND F. P. BOER

*Dow Chemical U.S.A., Midland, Michigan 48640, U.S.A.*

(Received 14 March 1975; accepted 23 May 1975)

A single-crystal X-ray diffraction study has established the structure of  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , where  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$  represents the heterocyclic ligand 1,4,7,10-tetraoxacyclododecane. This complex crystallizes in the orthorhombic space group *Fdd2* (No. 43,  $C_{2v}^{12}$ ). The lattice parameters are  $a = 20.104 \pm 0.005$ ,  $b = 28.464 \pm 0.007$ , and  $c = 7.328 \pm 0.002$  Å, and the calculated density is  $1.366 \text{ g cm}^{-3}$  for formula weight 431.32 and  $Z = 8$ . A Picker four-circle diffractometer ( $\theta$ - $2\theta$  scan mode) and  $\text{Mo K}\alpha$  radiation were used to measure the intensities of 1297 unique reflections. The structure was solved by Patterson and Fourier methods and all hydrogen atoms were ultimately located. Full-matrix least-squares refinement of atomic positions, hydrogen isotropic temperature factors, and anisotropic thermal parameters for the Ca, Cl, O, and C atoms converged at a value of  $R_1 = 3.1\%$  for the 1142 reflections above background. The calcium ion is situated on a crystallographic  $C_2$  axis and is coordinated to eight oxygen atoms arranged at the apices of a distorted square antiprism. Four of these oxygens belong to the cyclomer (which adopts approximate  $C_4$  symmetry) and approximate a square with sides 2.728(3) and 2.737(4) Å. The remaining four oxygens in the coordination polyhedron belong to water molecules.

### Introduction

Our present commitment to the determination of structures of crystalline complexes formed by 1,4,7,10-tetraoxacyclododecane with mono- and di-valent cations stems from two interesting properties of these com-

pounds. The first arises as a consequence of the flexibility of the macrocyclic ring, which has the capacity to act as a tetradentate ligand by adopting at least two entirely different conformations. For certain alkali halide salts (Boer & van Remoortere, 1974), and for sodium hydroxide (Boer, Neuman, Steiner & van