

## Structure Cristalline de $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAR B. DUCOURANT, B. BONNET, R. FOURCADE ET G. MASCHERPA

Laboratoire des Acides Minéraux LA79, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 2 mai 1977, accepté le 18 mai 1977)

Crystals of  $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  are monoclinic, space group  $P2_1/c$  with  $a = 8.323$ ,  $b = 11.365$ ,  $c = 5.765$  Å,  $\beta = 91.88^\circ$  and  $Z = 4$ . The structure was solved by means of Patterson and Fourier syntheses and refined by the least-squares method to  $R = 0.073$  for 1152 reflexions. The structure consists of a distorted  $\text{SbBr}_4\text{F}_3\text{E}$  dodecahedron linked through four Br atoms, the E lone pair occupying a position away from the Br atoms.

### Introduction

Les tétrahalogénoantimonates mixtes de métaux alcalins  $\text{MSbClF}_3$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ) et  $\text{NaSbXF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) ont fait l'objet d'études récentes (Ducourant, Bonnet, Fourcade & Mascherpa, 1976*a,b*). Les structures cristallines de certains de ces composés sont maintenant établies; elles font apparaître des variations de la coordination autour de l'antimoine(III) qui est de 7 (octaèdre monocapé) dans  $\text{KSbClF}_3$  avec trois fluors, trois chlores, E [ $E =$  paire électronique libre de  $\text{Sb}^{\text{III}}$  suivant la nomenclature utilisée par Gillespie (1972)] (Ducourant, Fourcade, Philippot & Mascherpa, 1975); la coordination est de 8 avec  $\text{CsSbClF}_3$  et  $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , trois fluors, quatre chlores, E formant un hendécaèdre dans le sel de césium (Ducourant, Fourcade & Mascherpa, 1977) alors que trois fluors, quatre chlores et E s'arrangent autour de  $\text{Sb}^{\text{III}}$  suivant un dodécaèdre déformé dans le sel de sodium (Ducourant, Fourcade, Philippot & Mascherpa, 1976); enfin, la coordination 9 (quatre F, quatre Br, E), prisme triangulaire tricapé déformé, apparaît dans  $\text{RbSbBrF}_3$  (Ducourant, Jumas, Fourcade & Mascherpa, 1977).

Nous présentons ici la structure de  $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; sa comparaison avec  $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sera plus précisément abordée.

### Données expérimentales

$\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est obtenu par dissolution simultanée dans l'eau, des quantités stoechiométriques de bromure de sodium et de trifluorure d'antimoine suivie d'une évaporation lente de la solution à  $20^\circ\text{C}$ .

Les cristaux obtenus se présentent soit sous forme d'amas soit sous forme d'aiguilles, très souvent maculées, réunies en faisceaux. Le monocristal étudié est un éclat informe provenant de la brisure d'un amas.

Une étude préliminaire à l'aide des chambres de Weissenberg et de précession de Buerger a permis de

Tableau 1. Données radiocristallographiques relatives à  $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Monoclinique, $P2_1/c$	$V = 545 \text{ \AA}^3$
$a = 8,323$ (5) Å	$Z = 4$
$b = 11,365$ (7)	$M_r = 299,65$
$c = 5,765$ (4)	$D_c = 3,65 \text{ g cm}^{-3}$
$\beta = 91,88$ (9)°	$D_m = 3,63$ (à $20^\circ\text{C}$ )
Absences systématiques: $0k0$ $k = 2n + 1$	
$h0l$ $l = 2n + 1$	
Positions équivalentes: $\pm(x, y, z)$ , $(x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$	
Cristal: éclat informe	
$\mu = 129,2 \text{ cm}^{-1}$ [ $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0,71069 \text{ \AA}$ ]	

déterminer les paramètres de maille et le groupe spatial. Les paramètres ont été affinés à partir des diffractogrammes de poudres en utilisant la méthode des moindres carrés. La masse volumique a été mesurée par pycnométrie avec immersion dans le tétrachlorure de carbone à  $20^\circ\text{C}$ . Le Tableau 1 rassemble les différentes données radiocristallographiques.  $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  n'est isotype d'aucun autre bromofluoro- ou chlorofluoroantimonate mixte y compris  $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### Détermination et affinement de la structure

Les intensités des différentes réflexions  $hkl$  ont été mesurées, à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4, pour la radiation  $K\alpha$  du molybdène jusqu'à une valeur de  $\sin \theta/\lambda < 0,70$ .

L'absence d'arêtes définies du cristal ne nous a pas permis d'effectuer les corrections d'absorption sur les facteurs de structure observés, calculés à partir des intensités.

La structure a été résolue à l'aide d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle qui a permis de localiser l'atome d'antimoine en position générale 4(e).

Tableau 2. Paramètres finals pour NaSbBrF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O

	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
Sb	0,3023 (3)	0,9079 (1)	0,1780 (4)	0,53 (7)
Br	0,5191 (5)	0,1293 (3)	0,2119 (7)	1,8 (1)
Na	0,012 (2)	0,141 (1)	0,309 (3)	1,1 (5)
F(1)	0,856 (2)	0,299 (2)	0,466 (4)	1,4 (7)
F(2)	0,193 (3)	0,024 (2)	0,983 (4)	1,2 (7)
F(3)	0,866 (3)	0,043 (2)	0,608 (4)	1,3 (7)
O	0,171 (3)	0,202 (2)	0,640 (5)	1,3 (8)

Une synthèse de Fourier tridimensionnelle utilisant la contribution de l'atome d'antimoine dont les coordonnées atomiques ont été préalablement affinées, permet de localiser l'atome de brome; à ce stade, une série différence de Fourier nous a permis de localiser les trois atomes de fluor, l'atome de sodium ainsi que l'atome d'oxygène de la molécule d'eau. Trois cycles d'affinements tenant compte de l'agitation thermique isotrope des atomes font converger la valeur de  $R$  vers: 0,09 (avec  $R = |KF_o - |F_c||/KF_o$ ). Trois derniers cycles d'affinement tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes conduisent à une valeur de  $R = 0,073$ .

Nous avons rassemblé dans le Tableau 2 les coordonnées ainsi que les paramètres d'agitation thermique isotropes des différents atomes. Les facteurs de diffusion proposés par Doyle & Turner (1968) ont été utilisés pour le calcul des facteurs de structure. Nous avons effectué les calculs sur un ordinateur IBM 360/65 en utilisant les programmes *DATAPH* pour les corrections de Lorentz-polarisation (Coppens & Hamilton, 1970), *DRF* pour les synthèses de Fourier et *DISTAN* pour le calcul des distances et des angles interatomiques (Zalkin, Berkeley, Californie), *LINUS* pour les affinements par la méthode des moindres carrés à matrice complète (Busing, Martin & Levy, 1962). Tous ces programmes ont été adaptés à Montpellier par E. Philippot.\*

### Description et discussion de la structure

La Fig. 1, sur laquelle nous avons schématisé la projection de la structure sur le plan  $ab$ , permet de distinguer une superposition de couches parallèles au plan  $bc$ : le plan des ions sodium constituant la couche cationique, la couche anionique étant formée par l'ensemble des plans contenant soit les atomes de brome, soit ceux d'antimoine, soit ceux de fluor et d'oxygène.

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32773: 11 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

La cohésion entre ces couches est assurée par les polyèdres de coordination des ions Na<sup>+</sup>, par quatre atomes de fluor et deux d'oxygène (Fig. 1). Nous avons rassemblé dans le Tableau 3 les différentes distances Na-F et Na-O. La géométrie du polyèdre est quelconque.

Il a été montré (Fourcade, 1975) que la stéréochimie des éléments comportant une paire électronique libre sur leur couche de valence et notamment Sb<sup>III</sup>, ne pouvait être comprise qu'en considérant l'ensemble des liaisons: normales courtes d'une part, et secondaires plus longues d'autre part; dans cette optique, l'environnement de l'antimoine(III) dans NaSbBrF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O est constitué par trois atomes de fluor liés par des liaisons courtes (1,98; 1,98; 1,94 Å) et quatre atomes de brome nettement plus éloignés (3,125; 3,012; 3,535; 3,510 Å). Chaque fluor n'est lié qu'à un seul atome d'antimoine, chaque atome de brome étant par contre relié à quatre Sb<sup>III</sup>. L'ensemble forme un anion polymérisé en couche de formule globale (SbBrF<sub>3</sub>)<sub>x</sub><sup>-</sup>. Le Tableau 4 rassemble les différents angles et distances Sb-X et X-Sb-X ( $X = F, Br$ ).

Si l'on tient compte de la paire électronique libre  $E$ , la coordination autour de l'antimoine est alors de type 8; l'ensemble a la configuration d'un dodécaèdre déformé

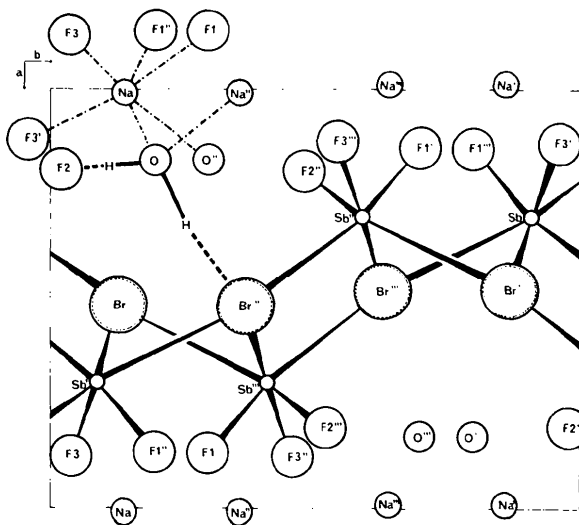
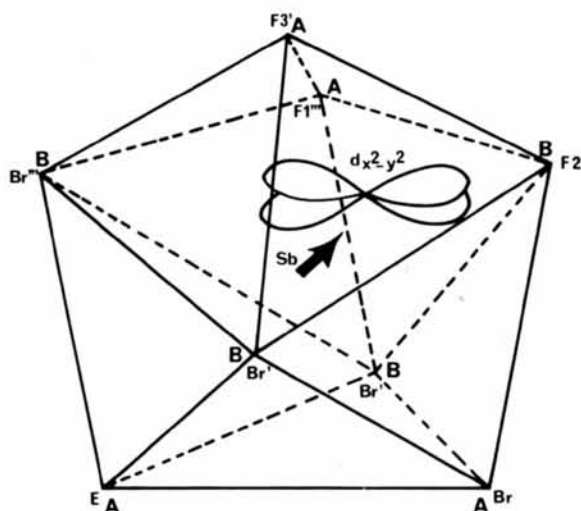
Fig. 1. Projection de la structure de NaSbBrF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O sur le plan  $ab$ .

Tableau 3. Distances Na-F et Na-O (Å) dans le polyèdre de coordination du sodium

Na-F(1)	2,40 (2)	Na-F(3)	2,41 (2)
Na-F(1'')	2,42 (2)	Na-F(3')	2,38 (2)
Na-O	2,39 (3)	Na-O''	2,44 (3)

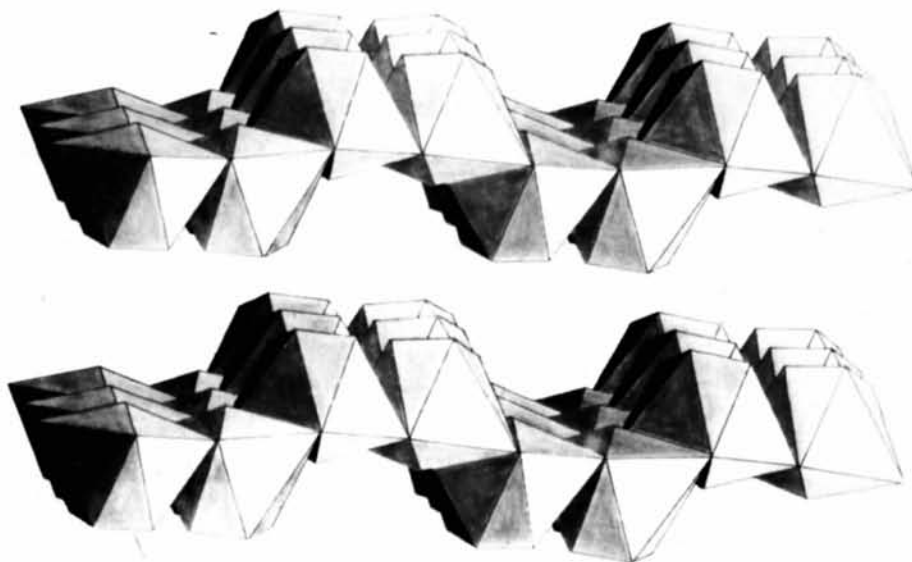
Tableau 4. Environnement de l'atome d'antimoine [distances (Å) et angles (°)] dans le motif  $\text{SbBr}_4\text{F}_3\text{E}$  de  $\text{NaSbBrF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Sb—F(1''')	1,98 (1)	Sb—Br	3,125 (4)	Sb—Br'	3,535 (5)	F(1''')—F(2')	2,62 (2)
Sb—F(2')	1,94 (1)	Sb—Br'	3,012 (5)	Sb—Br''	3,510 (4)	F(1''')—F(3')	2,74 (2)
Sb—F(3')	1,98 (1)					F(2')—F(3')	2,55 (2)
F(1''')—Sb—F(2')	83,7 (9)	F(1''')—Sb—Br	161,0 (6)	Br—Sb—Br'	86,8 (1)	Br—Sb—Br''	118,1 (1)
F(1''')—Sb—F(3')	87,8 (9)	F(1''')—Sb—Br'	84,2 (6)	Br—Sb—Br'	74,4 (1)	Br'—Sb—Br'	123,2 (1)
F(2')—Sb—F(3')	81,0 (9)	F(1''')—Sb—Br'	124,4 (6)	Br'—Sb—Br''	74,8 (1)		
		F(1''')—Sb—Br''	75,6 (6)	Br'—Sb—Br'''	68,8 (1)		

Fig. 2. Schématisation du dodécaèdre  $\text{SbBr}_4\text{F}_3\text{E}$ .

3, (2 + 2), 1, semblable à celui mis en évidence dans  $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et dans lequel l'atome d'antimoine est fortement excentré en direction des trois atomes de fluor (Ducourant, Fourcade, Philippot & Mascherpa, 1976). La géométrie de l'ensemble suggère la position de la paire électronique  $E$  dans la huitième direction du dodécaèdre  $\text{SbF}_3\text{Br}_4\text{E}$  qui est représenté sur la Fig. 2; cette géométrie correspond à une hybridation  $sp^3d^4$  dans laquelle l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  n'intervient pas (Kimball, 1940); elle est alors susceptible de provoquer des recouvrements  $\pi$  (Lippard, 1967) avec les seuls atomes situés en position  $B$  (Fig. 2). Seul l'atome de fluor  $F(2')$  est en position favorable à un recouvrement  $p\pi d\pi$ . La distance  $\text{Sb}-\text{F}(2')$  est effectivement la plus courte des trois liaisons  $\text{Sb}-\text{F}$ ; ce phénomène est observé ici avec plus de netteté que dans  $\text{NaSbClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Chaque dodécaèdre est relié à quatre dodécaèdres voisins par l'intermédiaire d'une arête  $\text{Br}-\text{Br}$  et à quatre autres par un sommet  $\text{Br}$ , l'ensemble constitue des couches que nous avons schématisés sur la Fig. 3.

Fig. 3. Représentation schématique de la couche anionique  $(\text{SbBrF}_3)_x^{4-}$  formée par l'association de dodécaèdres.

Un aspect particulier de cette structure est le rôle de la molécule d'eau. Nous n'avons pas pu situer les atomes d'hydrogène par diffraction des rayons X. Cependant, chaque atome d'oxygène appartient au polyèdre de coordination de deux cations sodium; l'angle Na—O—Na (104°) est en bon accord avec ce qui peut être attendu pour un environnement tétraédrique. Une étude par spectroscopie infrarouge qui ne sera pas développée ici nous a permis de montrer que chaque groupement O—H de la molécule d'eau était engagé dans une liaison hydrogène faible d'énergie différente, l'une de type O—H...F l'autre O—H...Br; il est alors possible de situer un atome d'hydrogène entre O et F(2) les angles F(2)—O—Na et F(2)—O''—Na étant respectivement de 112° et de 106°. Trois des directions OH<sub>2</sub>E<sub>2</sub> du tétraèdre étant alors définies la deuxième direction O—H est alors imposée, elle est approximativement dirigée vers l'atome de brome Br'' (Fig. 1).

L'ensemble des résultats que nous avons mis en évidence pour NaSbBrF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O est comparable à ceux de NaSbClF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. Ces deux sels ne sont cependant pas isotypes.

La coordination 8 autour de l'antimoine(III) suivant la géométrie du dodécaèdre est à notre connaissance inédite pour tous les composés de l'antimoine(III); elle constitue un intermédiaire entre le type 7 octaèdre monocapé 3.3.1 observé dans de très nombreux fluoroantimonates (Fourcade, 1975) et la coordination 9

présente dans CsSbBrF<sub>3</sub> (Ducourant, Jumas, Fourcade & Mascherpa, 1977).

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORLFS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- DUCOURANT, B., BONNET, B., FOURCADE, R. & MASCHERPA, G. (1976a). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1089–1092.
- DUCOURANT, B., BONNET, B., FOURCADE, R. & MASCHERPA, G. (1976b). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **283**, 203–206.
- DUCOURANT, B., FOURCADE, R. & MASCHERPA, G. (1977). *J. Fluorine Chem.* A paraître.
- DUCOURANT, B., FOURCADE, R., PHILIPPOT, E. & MASCHERPA, G. (1975). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 485–492.
- DUCOURANT, B., FOURCADE, R., PHILIPPOT, E. & MASCHERPA, G. (1976). *Rev. Chim. Minér.* **13**, 433–439.
- DUCOURANT, B., JUMAS, J. C., FOURCADE, R. & MASCHERPA, G. (1977). *Rev. Chim. Minér.* **14**, 76–82.
- FOURCADE, R. (1975). Thèse, Montpellier, n° 11726.
- GILLESPIE, R. J. (1972). *Molecular Geometry*. London: Van Nostrand-Reinhold.
- KIMBALL, G. E. (1940). *J. Chem. Phys.* **8**, 188.
- LIPPARD, S. J. (1967). *Progr. Inorg. Chem.* **8**, 109–193.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 3696–3703

## Structure Moléculaire et Cristalline de l'Alcaloïde Crinamine

PAR R. ROQUES

*Laboratoire de Cristallographie, Université d'Abidjan, BP 4322, Côte d'Ivoire*

ET J. P. DECLERCQ ET G. GERMAIN

*Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique*

(Reçu le 5 mai 1977, accepté le 17 mai 1977)

Crinamine, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>, extracted from bulbs of *Crinum jagus*, crystallizes in the monoclinic space group *P2*<sub>1</sub> with *a* = 10.886 (3), *b* = 11.021 (6), *c* = 12.674 (5) Å, β = 93.7 (2)° and *Z* = 4 (m.p. 199–200°C). The structure was solved by direct methods and refined by least squares to a final *R* of 0.071 for 2894 observed reflexions. The present crystal structure determination confirms the molecular conformation proposed by DeAngelis & Wildman [*Tetrahedron* (1969), **25**, 5099–5112].

### Introduction

Cet alcaloïde extrait de *Crinum jagus* nous a été fourni par le Laboratoire de Chimie Organique de l'Université

d'Abidjan afin de l'identifier et d'en définir la structure. Après purification et cristallisation dans le chloroforme, la très faible quantité de substance obtenue nous a permis de faire uniquement une microanalyse