

Structure Cristallographique du Clathrate Triclinique Tri-*o*-thymotide–Benzène (2:2,5),* $2C_{33}H_{36}O_6 \cdot 2,5C_6H_6$

PAR J. ALLEMAND ET R. GERDIL†

Département de Chimie Organique et Laboratoire de Radiocristallographie, Université de Genève,
 30 quai Ernest Ansermet, 1211 Genève, Suisse

(Reçu le 1 février 1982, accepté le 9 août 1982)

Abstract. $M_r = 1252.6$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 11.312$ (5), $b = 13.147$ (3), $c = 25.016$ (21) Å, $\alpha = 93.13$ (4), $\beta = 103.24$ (4), $\gamma = 86.28$ (2)°, $U = 3597.5$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 0.080$ mm⁻¹, $D_m = 1.116$, $D_x = 1.119$ Mg m⁻³. The final R value is 0.078 for 3329 independent reflexions. By assuming an average spherical shape for the tri-*o*-thymotide (TOT) molecules, the crystal structure can be visualized as a distorted non-closest hexagonal packing of spheres characterized by a periodic stacking of A and B layers. Each TOT molecule is surrounded by eight nearest neighbours. The benzene molecules are periodically distributed in three structurally different types of channels.

Introduction. La recristallisation de la TOT sous forme d'un complexe moléculaire (2:1) avec le benzène a déjà été citée (Newman & Powell, 1952). Ce clathrate trigonal est représentatif du type 'cavité'. En modifiant les conditions de cristallisation nous avons obtenu, dans le même solvant, un second type de complexe très instable. Les cristaux se forment par refroidissement lent (0,4° h⁻¹) d'une solution de 100 mg de TOT par ml de benzène. Si la cristallisation commence très tôt, il se forme des cristaux tabulaires tricliniques qui n'appartiennent pas au type 'cavité'. Une mesure polarimétrique d'un cristal dissous montre en outre qu'il s'agit d'un racémate. Pouvant atteindre la taille d'un parallélépipède de 5 mm de côté, les cristaux extraits de la solution sont très instables et se décomposent à l'air en quelques minutes par perte de benzène en prenant un aspect amorphe et pulvérulent. L'étude cristallographique a dû être effectuée avec des cristaux scellés dans des capillaires de 0,5 mm de diamètre, sous atmosphère de benzène.

Partie expérimentale. Les mesures ont été exécutées à la température ordinaire sur un diffractomètre quatre cercles Philips PW 1100 (monochromateur de graphite, Mo $K\alpha$, balayage $\omega-2\theta$). Le cristal utilisé pour la collection des intensités diffractées (0,23 × 0,36 × 0,36 mm) s'est cependant dégradé intérieurement pendant la mesure (150 h pour enregistrer 5953 réflexions).

* Acide *o*-thymotique: acide hydroxy-2 isopropyl-3 méthyl-6 benzoïque.

† Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

Certaines réflexions de référence ayant diminué de 25%, il a été nécessaire d'étalonner toutes les réflexions avant leur traitement. La moyenne des réflexions équivalentes ayant été prise, il restait 5747 réflexions uniques dont 3329 répondaient au critère d'observation: $|F_o| > 4\sigma(F_o)$ et $|F_o| > 8,0$. Une étude statistique de ces réflexions a permis d'estimer le facteur de température global B à 3,73 Å² et a confirmé la présence d'un centre d'inversion.

L'hypothèse initiale d'un rapport stoechiométrique TOT–benzène de 1:1 était en bon accord avec les mesures de densité: $D_m = 1,116$ (1), $D_x = 1,119$ Mg m⁻³ avec $Z = 4$. Il était donc loisible de supposer que l'unité asymétrique dans $P\bar{1}$ se composait de deux molécules énantiomères de TOT et de deux molécules de benzène indépendantes en positions générales.

La conformation de la molécule de TOT est déjà connue dans l'état cristallin non solvato appartenant au système orthorhombique (Brunie & Tsoucaris, 1974) et dans les clathrates que la TOT peut former avec un grand nombre de solvants dans le système trigonal (Allemand & Gerdil, 1980), dans le système hexagonal (Williams & Lawton, 1975) ou dans le système triclinique (Arad-Yellin, Brunie, Green, Knossow & Tsoucaris, 1979).

On peut montrer (Allemand & Gerdil, 1982*b*) que, quel que soit le type d'empilement de la TOT, il peut toujours être décrit, par des arrangements élémentaires compacts ou non, en assimilant les molécules à des sphères d'un diamètre moyen de 10 Å (à 10% près) et d'un volume V_s . Les vides interstitiels résultants sont susceptibles d'être occupés par de petites molécules. Le remplacement des sphères dans un réseau idéal de haute symétrie, par des molécules de TOT asphériques entraîne un abaissement de symétrie de la maille, détectable dans la structure observée. Dans le cas de la maille triclinique, on a recherché une particularité permettant d'envisager un empilement de sphères, peu compact en raison de l'existence de vides importants impliqués par la présence de molécules de benzène dans la structure. Le rapport $C = 4V_s/U$ est de 0,58, proche de la valeur $C = 0,537$ pour un empilement idéal à huit contacts par sphère, produit par l'alternance de plans non compact A et B conservant la symétrie hexagonale et ayant un rapport $c/a = 2/3$.

Il a alors été intéressant de modifier par des transformations vectorielles la maille primitive pour aboutir à une forme prismatique hexagonale peu déformée.

La transformation suivante:

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

permet de construire un prisme hexagonal déformé de volume $U' = U/2$ et de paramètres $a' = 13,147$, $b' = 14,37$, $c' = 11,312$ Å, $\alpha' = 91,85$, $\beta' = 86,28$, $\gamma' = 122,5^\circ$. Il apparaît une analogie entre un tel volume, occupé par deux TOT, et l'empilement idéal hexagonal. En effet, l'arrangement idéal, de volume U' se ferait dans une maille de paramètres 14,6 et 9,73 Å correspondant donc à un diamètre de sphère de 9,73 Å. Ces considérations nous ont conduit à imaginer, dans le prisme a' , b' , c' , les deux molécules de TOT centrées sur les sites A et B en $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $-\frac{1}{4}$ (voir Fig. 3a). Les tunnels coïncideraient avec l'axe c' . Ces positions correspondent dans la maille triclinique aux sites 1 et 2, respectivement et $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{6}$ et $-\frac{1}{2}$, 0 , $\frac{1}{3}$.

Il a été possible d'optimiser, par des calculs d'empilement, l'arrangement dans la maille triclinique, de deux corps rigides ayant respectivement les conformations M et P de la TOT et centrés sur les sites 1 et 2.* On a pris comme géométrie moléculaire des corps rigides celle de la TOT dans le clathrate TOT-2-bromobutane (Allemand & Gerdil, 1982a).

L'optimisation de la position des deux molécules rigides notées TOT 1 et TOT 2 a été faite, au moyen du programme PCK6 (Williams, 1972), dans la maille triclinique invariante contenant seulement deux paires de molécules de TOT indépendantes à l'exclusion des molécules de benzène. Les deux corps rigides ont chacun six degrés de liberté. L'optimisation de l'énergie d'un tel empilement soumis aux seules forces d'interactions entre atomes non liés a conduit à un modèle dont les barycentres occupent des positions en 0,203, 0,571, 0,174 et 0,012, 0,080, 0,325. C'est ce modèle qui a été introduit comme ensemble de départ dans l'affinement de structure. Un facteur de température U global de $0,0473$ Å² a été affecté à tous les atomes C et O de ce modèle. Un affinement isotrope, avec poids unitaires, des 12 oxygènes et 66 carbones a réduit le facteur R à 0,35. A ce stade nous avons introduit une fonction de poids w : si $F_o > 32,0$ alors $w = 1$, sinon $w = (32/F_o)^2$. Des synthèses de Fourier par différence,

* Il est évident que l'on peut placer également sur les sites 1 et 2 deux molécules de TOT de même chiralité tout en conservant pour l'ensemble du cristal la proportion d'une molécule M pour une molécule P . La chiralité relative des sites sera déterminée par l'énergie minimale d'empilement.

faites successivement jusqu'à $R = 0,21$ ont fait apparaître trois molécules de benzène $B1$, $B2$ et $B3$ respectivement situées en $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$, 0 et sur le centre d'inversion en $0,0,0$. C'est-à-dire plus que prévu initialement. L'affinement isotrope du modèle 'TOT-benzène (2:2,5)' dans lequel les molécules de solvant sont considérées comme groupes rigides a eu pour effet d'abaisser le facteur R à 0,14, puis à 0,11 après affinement anisotrope des atomes C et O des molécules de TOT. A ce degré de l'affinement les positions des atomes d'hydrogène des molécules de TOT ont été calculées selon la méthode utilisée pour le clathrate TOT-2-bromobutane (Allemand & Gerdil, 1982a).

Les atomes H ont été affinés en alternance avec les atomes C et O tandis que les trois molécules de benzène rigides ont été affinées avec un taux d'occupation fixe de 0,8 et un facteur de température global identique. A partir des mesures de densité et de la connaissance des sites occupés par le benzène, on calcule un coefficient de remplissage à $0,78 \pm 0,01$. Compte tenu de l'impossibilité de compenser complètement les perturbations apportées à la collection d'intensités par la décomposition du cristal, nous avons choisi de n'attribuer aux trois molécules de benzène qu'un même facteur de température isotrope, d'autant plus que la connaissance du coefficient de remplissage ne donne aucune indication sur les taux d'occupation respectifs des sites où se place le benzène. L'affinement est donc conduit en optimisant alternativement les paramètres anisotropes (C et O), les paramètres isotropes (H) des molécules de TOT et les paramètres définissant les trois corps rigides (molécules de benzène). Les valeurs finales R et R_w sont respectivement 0,078 et 0,078, calculées pour 3329 réflexions.* Les paramètres atomiques des molécules TOT 1 et TOT 2 sont rassemblés dans le Tableau 1 en accord avec le numérotage de la Fig. 1. Les atomes C des benzènes $B1$, $B2$, $B3$ sont respectivement numérotés 34 à 39, 40 à 45 et 46 à 51. Leurs paramètres de position finals sont listés dans le Tableau 2.

Discussion. Les géométries moléculaires des deux molécules de TOT se trouvent récapitulées dans le Tableau 3. Il ressort d'une étude comparative dans les systèmes orthorhombique, trigonal et hexagonal que les déformations de la TOT par rapport à la symétrie trigonale sont tributaires de l'environnement cristallin (Williams & Lawton, 1975). Les écarts sont particulièrement accentués dans le cas de la forme non solvatée (Brunie & Tsoucaris, 1974). Cependant il

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des coordonnées atomiques des hydrogènes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38096: 42 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents ($\times 10^3$), avec écarts-type, des deux molécules de TOT

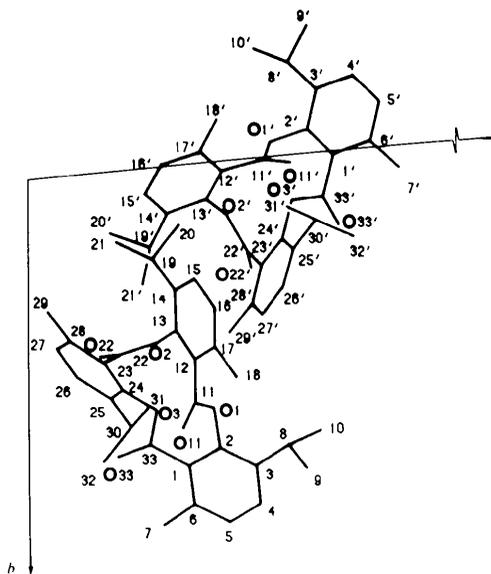
$$U_{eq}(\text{\AA}^2) = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j).$$

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	0,3011 (5)	0,6089 (4)	0,2537 (2)	49 (3)
O(2)	0,2293 (5)	0,4338 (4)	0,1772 (2)	52 (2)
O(3)	0,0759 (5)	0,6125 (4)	0,1759 (2)	53 (3)
O(11)	0,4448 (7)	0,6476 (5)	0,2114 (4)	109 (4)
O(22)	0,2789 (6)	0,4517 (6)	0,0978 (3)	95 (4)
O(33)	0,1305 (7)	0,7186 (5)	0,1215 (3)	87 (4)
C(1)	0,1829 (9)	0,7572 (7)	0,2196 (4)	48 (4)
C(2)	0,2675 (9)	0,7153 (7)	0,2624 (5)	47 (5)
C(3)	0,3141 (9)	0,7671 (8)	0,3120 (5)	58 (5)
C(4)	0,2721 (10)	0,8707 (8)	0,3177 (4)	77 (5)
C(5)	0,1932 (10)	0,9132 (8)	0,2772 (5)	77 (6)
C(6)	0,1449 (10)	0,8613 (7)	0,2278 (5)	63 (5)
C(7)	0,0491 (11)	0,9124 (8)	0,1842 (5)	92 (6)
C(8)	0,4007 (10)	0,7193 (9)	0,3565 (4)	74 (5)
C(9)	0,5123 (14)	0,7806 (13)	0,3814 (7)	147 (9)
C(10)	0,3398 (12)	0,6957 (11)	0,4011 (6)	120 (7)
C(11)	0,3947 (8)	0,5861 (7)	0,2283 (4)	60 (4)
C(12)	0,4305 (8)	0,4741 (7)	0,2282 (4)	50 (4)
C(13)	0,3486 (8)	0,4030 (8)	0,2012 (4)	51 (4)
C(14)	0,3748 (8)	0,2986 (7)	0,1999 (4)	56 (4)
C(15)	0,4918 (10)	0,2690 (8)	0,2273 (5)	70 (5)
C(16)	0,5735 (9)	0,3403 (10)	0,2537 (5)	74 (6)
C(17)	0,5448 (8)	0,4432 (8)	0,2540 (4)	63 (5)
C(18)	0,6426 (10)	0,5181 (9)	0,2845 (5)	92 (6)
C(19)	0,2856 (10)	0,2187 (8)	0,1696 (5)	74 (5)
C(20)	0,2647 (14)	0,1406 (10)	0,2075 (6)	123 (8)
C(21)	0,3227 (14)	0,1665 (11)	0,1192 (6)	127 (8)
C(22)	0,2045 (8)	0,4553 (7)	0,1238 (4)	52 (4)
C(23)	0,0726 (9)	0,4782 (7)	0,1031 (4)	50 (4)
C(24)	0,0108 (8)	0,5557 (7)	0,1285 (4)	50 (4)
C(25)	-0,1111 (9)	0,5806 (8)	0,1119 (5)	59 (5)
C(26)	-0,1738 (10)	0,5205 (10)	0,0651 (6)	78 (6)
C(27)	-0,1159 (12)	0,4427 (9)	0,0384 (5)	76 (6)
C(28)	0,0080 (10)	0,4192 (7)	0,0561 (4)	61 (5)
C(29)	0,0673 (12)	0,3345 (8)	0,0250 (5)	86 (6)
C(30)	-0,1766 (10)	0,6643 (9)	0,1409 (5)	85 (6)
C(31)	-0,2754 (14)	0,6249 (12)	0,1657 (7)	140 (9)
C(32)	-0,2300 (13)	0,7485 (10)	0,1018 (6)	118 (7)
C(33)	0,1296 (8)	0,6963 (7)	0,1662 (4)	52 (4)
O(1)'	-0,0431 (5)	-0,0226 (4)	0,3355 (2)	48 (2)
O(2)'	-0,0330 (5)	0,1513 (4)	0,2758 (2)	54 (3)
O(3)'	0,1544 (5)	0,1189 (4)	0,3662 (2)	45 (2)
O(11)'	-0,2076 (6)	0,0438 (6)	0,3643 (3)	95 (4)
O(22)'	-0,1189 (6)	0,2936 (5)	0,3100 (3)	81 (3)
O(33)'	0,0728 (8)	0,1999 (5)	0,4325 (3)	99 (4)
C(1)'	0,0892 (7)	0,0170 (6)	0,4243 (4)	40 (4)
C(2)'	0,0146 (8)	-0,0502 (7)	0,3884 (4)	49 (4)
C(3)'	-0,0043 (9)	-0,1492 (7)	0,4007 (5)	53 (5)
C(4)'	0,0587 (10)	-0,1750 (8)	0,4518 (6)	64 (5)
C(5)'	0,1329 (9)	-0,1097 (8)	0,4874 (5)	61 (5)
C(6)'	0,1519 (9)	-0,0112 (7)	0,4751 (4)	45 (4)
C(7)'	0,2372 (10)	0,0583 (8)	0,5161 (4)	71 (5)
C(8)'	-0,0886 (10)	-0,2199 (8)	0,3617 (5)	73 (5)
C(9)'	-0,1321 (13)	-0,3064 (11)	0,3882 (6)	133 (8)
C(10)'	-0,0354 (14)	-0,2651 (11)	0,3148 (6)	123 (8)
C(11)'	-0,1549 (8)	0,0244 (7)	0,3268 (5)	58 (5)
C(12)'	-0,2036 (8)	0,0447 (7)	0,2689 (5)	48 (4)
C(13)'	-0,1447 (9)	0,1123 (7)	0,2470 (5)	55 (5)
C(14)'	-0,1883 (11)	0,1380 (8)	0,1932 (7)	69 (6)
C(15)'	-0,2906 (12)	0,0882 (9)	0,1628 (5)	80 (6)
C(16)'	-0,3471 (10)	0,0189 (8)	0,1852 (6)	76 (6)
C(17)'	-0,3077 (9)	-0,0033 (7)	0,2387 (5)	61 (5)
C(18)'	-0,3703 (11)	-0,0774 (9)	0,2627 (6)	96 (6)
C(19)'	-0,1251 (11)	0,2160 (9)	0,1682 (5)	87 (6)
C(20)'	-0,094 (2)	0,1714 (12)	0,1143 (7)	140 (9)
C(21)'	-0,2077 (15)	0,3119 (11)	0,1581 (6)	133 (9)
C(22)'	-0,0301 (9)	0,2452 (7)	0,3039 (4)	56 (4)
C(23)'	0,0964 (9)	0,2760 (7)	0,3231 (4)	44 (4)
C(24)'	0,1870 (10)	0,2135 (7)	0,3520 (4)	47 (4)
C(25)'	0,3098 (10)	0,2362 (8)	0,3678 (4)	58 (5)
C(26)'	0,3377 (11)	0,3276 (9)	0,3521 (5)	79 (6)
C(27)'	0,2485 (13)	0,3939 (8)	0,3242 (5)	72 (6)
C(28)'	0,1284 (11)	0,3707 (8)	0,3105 (4)	62 (5)
C(29)'	0,0377 (11)	0,4439 (8)	0,2781 (5)	90 (6)
C(30)'	0,4045 (10)	0,1626 (8)	0,3984 (5)	72 (5)
C(31)'	0,4909 (12)	0,1191 (11)	0,3622 (6)	123 (7)
C(32)'	0,4755 (14)	0,2096 (11)	0,4515 (7)	126 (8)
C(33)'	0,1013 (8)	0,1219 (6)	0,4092 (4)	47 (4)

Tableau 2. Coordonnées atomiques des trois molécules rigides de benzène

Le coefficient d'agitation thermique global est de: 0,174 (2) \AA^2

	x	y	z	P.P.
C(34)	0,2854	0,5946	0,5809	0,8
C(35)	0,3687	0,5253	0,5618	0,8
C(36)	0,3334	0,4665	0,5115	0,8
C(37)	0,2150	0,4771	0,4801	0,8
C(38)	0,1318	0,5464	0,4992	0,8
C(39)	0,1670	0,6052	0,5496	0,8
C(40)	0,4644	0,8420	0,0092	0,8
C(41)	0,4157	0,8387	0,0553	0,8
C(42)	0,3916	0,7447	0,0709	0,8
C(43)	0,4164	0,6540	0,0403	0,8
C(44)	0,4652	0,6574	-0,0058	0,8
C(45)	0,4891	0,7513	-0,0215	0,8
C(46)	0,0527	0,0687	-0,0253	0,4
C(47)	0,1254	-0,0048	0,0048	0,4
C(48)	0,0725	-0,0736	0,0302	0,4
C(49)	-0,0527	-0,0687	0,0253	0,4
C(50)	-0,1254	0,0048	-0,0048	0,4
C(51)	-0,0725	0,0736	-0,0302	0,4

Fig. 1. Projection le long de *a* et numérotage des deux molécules de TOT de l'unité asymétrique. Les chiffres primés se rapportent à la TOT 2.

apparaît clairement que la moyenne sur trois paramètres moléculaires, reste constante d'un système cristallin à l'autre. Cette observation suggère que seules les contraintes intermoléculaires sont responsables d'une perte de symétrie de la molécule. Dans l'empilement triclinique les déviations par rapport à la symétrie C_3 sont très faibles pour la molécule TOT 1 et nettement plus marquées pour la molécule TOT 2 (Fig. 2).

Tableau 3. Paramètres moléculaires des molécules TOT 1 et TOT 2: longueurs de liaison (Å) et angles (°)

	TOT 1	TOT 2		TOT 1	TOT 2
O(1)–C(2)	1,434 (11)	1,409 (11)	C(12)–C(13)	1,371 (13)	1,372 (17)
O(1)–C(11)	1,358 (12)	1,352 (10)	C(12)–C(17)	1,364 (12)	1,394 (13)
O(2)–C(13)	1,398 (10)	1,403 (11)	C(13)–C(14)	1,385 (14)	1,392 (20)
O(2)–C(22)	1,358 (12)	1,351 (10)	C(14)–C(15)	1,395 (13)	1,391 (17)
O(3)–C(24)	1,410 (10)	1,423 (11)	C(14)–C(19)	1,521 (14)	1,547 (20)
O(3)–C(33)	1,362 (11)	1,344 (12)	C(15)–C(16)	1,368 (15)	1,379 (20)
O(11)–C(11)	1,181 (14)	1,220 (15)	C(16)–C(17)	1,370 (16)	1,366 (19)
O(22)–C(22)	1,171 (13)	1,185 (12)	C(17)–C(18)	1,539 (15)	1,491 (19)
O(33)–C(33)	1,188 (12)	1,187 (11)	C(19)–C(20)	1,533 (20)	1,515 (22)
C(1)–C(2)	1,398 (14)	1,370 (12)	C(19)–C(21)	1,502 (20)	1,528 (13)
C(1)–C(6)	1,415 (13)	1,383 (12)	C(22)–C(23)	1,486 (13)	1,470 (14)
C(1)–C(33)	1,503 (12)	1,492 (13)	C(23)–C(24)	1,378 (13)	1,387 (13)
C(2)–C(3)	1,360 (15)	1,409 (15)	C(23)–C(28)	1,416 (13)	1,406 (15)
C(3)–C(4)	1,417 (15)	1,380 (18)	C(24)–C(25)	1,374 (13)	1,397 (15)
C(3)–C(8)	1,471 (15)	1,489 (14)	C(25)–C(26)	1,411 (16)	1,381 (17)
C(4)–C(5)	1,333 (15)	1,350 (15)	C(25)–C(30)	1,502 (16)	1,523 (15)
C(5)–C(6)	1,360 (16)	1,403 (15)	C(26)–C(27)	1,376 (18)	1,399 (16)
C(6)–C(7)	1,528 (16)	1,509 (13)	C(27)–C(28)	1,394 (17)	1,369 (19)
C(8)–C(9)	1,515 (19)	1,536 (21)	C(28)–C(29)	1,500 (16)	1,515 (15)
C(8)–C(10)	1,506 (21)	1,491 (21)	C(30)–C(31)	1,537 (23)	1,524 (20)
C(11)–C(12)	1,500 (13)	1,472 (16)	C(30)–C(32)	1,555 (19)	1,481 (19)
C(2)–O(1)–C(11)	116,3 (8)	120,3 (8)	C(14)–C(15)–C(16)	121,0 (10)	121,6 (12)
C(13)–O(2)–C(22)	117,9 (7)	119,8 (7)	C(15)–C(16)–C(17)	121,7 (9)	122,2 (10)
C(24)–O(3)–C(33)	115,2 (7)	117,5 (6)	C(12)–C(17)–C(16)	118,5 (9)	116,3 (11)
C(2)–C(1)–C(6)	118,0 (9)	120,4 (9)	C(12)–C(17)–C(18)	123,3 (9)	121,9 (11)
C(2)–C(1)–C(33)	122,9 (8)	120,2 (8)	C(16)–C(17)–C(18)	118,3 (8)	121,7 (9)
C(6)–C(1)–C(33)	119,0 (8)	119,4 (7)	C(14)–C(19)–C(20)	112,2 (10)	111,6 (11)
O(1)–C(2)–C(1)	116,8 (9)	119,6 (9)	C(14)–C(19)–C(21)	112,0 (10)	109,7 (11)
O(1)–C(2)–C(3)	118,6 (9)	117,1 (8)	C(20)–C(19)–C(21)	111,2 (10)	109,2 (11)
C(1)–C(2)–C(3)	124,5 (9)	123,2 (9)	O(2)–C(22)–O(22)	122,9 (8)	123,0 (8)
C(2)–C(3)–C(4)	114,6 (9)	115,2 (9)	O(2)–C(22)–C(23)	111,2 (9)	109,8 (8)
C(2)–C(3)–C(8)	122,8 (9)	122,3 (10)	O(22)–C(22)–C(23)	125,8 (9)	127,2 (8)
C(4)–C(3)–C(8)	122,6 (9)	122,5 (10)	O(22)–C(23)–C(24)	121,8 (8)	122,4 (8)
C(3)–C(4)–C(5)	122,1 (10)	122,2 (11)	C(22)–C(23)–C(28)	119,4 (9)	119,2 (8)
C(4)–C(5)–C(6)	123,4 (10)	122,6 (10)	C(24)–C(23)–C(28)	118,8 (9)	118,4 (9)
C(1)–C(6)–C(5)	117,3 (10)	116,5 (8)	O(3)–C(24)–C(23)	118,1 (7)	118,5 (8)
C(1)–C(6)–C(7)	121,7 (9)	123,1 (8)	O(3)–C(24)–C(25)	116,9 (8)	116,9 (8)
C(5)–C(6)–C(7)	121,0 (9)	120,5 (8)	C(23)–C(24)–C(25)	124,9 (8)	124,6 (9)
C(3)–C(8)–C(9)	114,0 (11)	114,9 (11)	C(24)–C(25)–C(26)	115,3 (9)	115,0 (9)
C(3)–C(8)–C(10)	111,4 (10)	111,8 (11)	C(24)–C(25)–C(30)	123,8 (9)	121,5 (9)
C(9)–C(8)–C(10)	110,2 (11)	109,0 (10)	C(26)–C(25)–C(30)	120,8 (9)	123,5 (10)
O(1)–C(11)–O(11)	124,0 (8)	120,9 (10)	C(25)–C(26)–C(27)	121,8 (10)	122,2 (11)
O(1)–C(11)–C(12)	110,7 (8)	113,4 (10)	C(26)–C(27)–C(28)	121,6 (10)	121,5 (11)
O(11)–C(11)–C(12)	125,1 (9)	125,7 (8)	C(23)–C(28)–C(27)	117,5 (9)	118,4 (9)
C(11)–C(12)–C(13)	119,8 (8)	118,0 (9)	C(23)–C(28)–C(29)	122,9 (10)	122,9 (10)
C(11)–C(12)–C(17)	120,2 (8)	119,7 (10)	C(27)–C(28)–C(29)	119,6 (9)	118,5 (10)
C(13)–C(12)–C(17)	120,0 (9)	122,3 (11)	C(25)–C(30)–C(31)	113,2 (11)	110,5 (11)
O(2)–C(13)–C(12)	120,3 (8)	121,6 (10)	C(25)–C(30)–C(32)	110,7 (11)	113,3 (10)
O(2)–C(13)–C(14)	116,5 (8)	117,1 (11)	C(31)–C(30)–C(32)	111,0 (10)	109,4 (10)
C(12)–C(13)–C(14)	122,9 (8)	121,1 (10)	O(3)–C(33)–O(33)	124,2 (8)	122,6 (9)
C(13)–C(14)–C(15)	115,8 (8)	116,4 (12)	O(3)–C(33)–C(1)	110,3 (8)	111,3 (7)
C(13)–C(14)–C(19)	123,6 (8)	121,9 (10)	O(33)–C(33)–C(1)	125,5 (9)	126,0 (9)
C(15)–C(14)–C(19)	120,5 (9)	121,5 (9)			

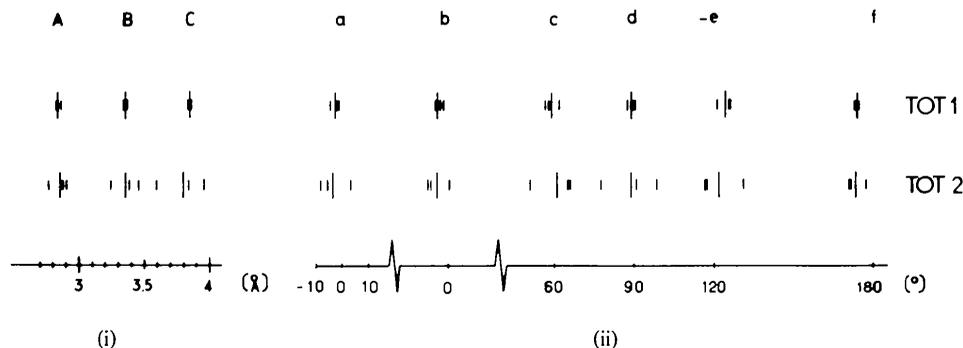


Fig. 2. (i) Déviation par rapport à la symétrie ternaire de l'anneau central de la TOT. Distances intramoléculaires: (A) $O(i)\cdots O(j)$, (B) $C(ii)\cdots C(jj)$, (C) $O(ii)\cdots O(jj)$, $i, j = 1, 2, 3$. (ii) Angles de torsion sur l'anneau central: (a) $C(33)–C(1)–C(2)–O(1)$, (b) $C(2)–O(1)–C(11)–O(11)$, (c) $O(1)–C(11)–C(12)–C(13)$, (d) $C(1)–C(2)–O(1)–C(11)$, (e) $O(11)–C(11)–C(12)–C(13)$, (f) $C(2)–O(1)–C(11)–C(12)$. Pour chaque grandeur reportée sur le schéma les traits courts représentent les valeurs des triplets équivalents et le trait long leur valeur moyenne. Les écarts-type sont respectivement de 0,007 Å sur les distances et de 1,3° sur les angles de torsion.

On a vu que l'environnement de chaque TOT par huit autres peut être représenté idéalement par un empilement hexagonal de sphères dans lequel la formation de tunnels parallèles à l'axe sénnaire serait rendu possible par l'absence de contact dans les plans *A* et *B* perpendiculaires à cet axe. Chaque sphère en *A* est en contact avec deux autres du même type en +1 et -1 le long de l'axe et avec six sphères du type *B*: trois en

+ $\frac{1}{2}$ et trois en - $\frac{1}{2}$. Cet empilement fictif est illustré par la Fig. 3(a,b). La comparaison avec l'empilement réel des TOT (Fig. 3d) permet de remarquer que c'est l'environnement des TOT 1 qui s'en rapproche le plus et favorise de ce fait une symétrie ternaire de la molécule.

Description et discussion de l'empilement moléculaire

La description la plus simple consiste à considérer un empilement idéalisé dans une maille symétrique et à définir les différentes déformations que conduisent à la maille triclinique observée. On peut le faire en trois étapes:

(a) dans un empilement hexagonal idéal, on relie le centre d'une sphère à chacune de ses voisines (Fig. 3a,b),

(b) on effectue un glissement partiel de la structure, d'une $\frac{1}{2}$ période dans des plans (010) le long de l'axe sénnaire: la structure perd sa symétrie hexagonale (Fig. 3c) et certaines sphères ne conservent pas leur voisinage de huit autres sphères,

(c) après remplacement des sphères par des molécules de TOT et les déplacements locaux qui en résultent, on reconnaît la structure triclinique observée. Les benzènes sont disposés dans les régions les plus larges des espaces laissés vacants.

La distance moyenne entre barycentres de TOT est de 10,41 (5) Å autour de la TOT 1 et de 10,28 (5) Å autour de la TOT 2 ce qui confirme l'environnement plus lâche de la TOT 1 permettant à celle-ci de conserver au mieux la symétrie C_3 mais favorisant l'instabilité du cristal. La structure réelle dérivant d'une maille de plus haute symétrie doit présenter des pseudo-éléments de symétrie faisant se correspondre les deux molécules de TOT indépendantes (Fig. 3d). Les molécules TOT 1 et TOT 2 de chiralité opposée peuvent se correspondre par un miroir avec glissement sur *b* (translation moyenne 0,46), l'équation dans l'espace direct s'écrit $-0,4214x + z = 0,21$. Le numérotage respectif de la TOT 1 et de la TOT 2 reflète la correspondance interatomique résultant d'une autre pseudo-symétrie: celle faisant correspondre la TOT 1 (transformée de la TOT 1 par le centre d'inversion à l'origine) à la TOT 2 par une rotation de 120° autour de l'axe *a*.

On remarquera tout d'abord (Fig. 4) la distribution de 'tunnels' selon un maillage hexagonal déformé, parallèlement à la direction *a*. On convient d'associer les molécules de benzène *B*₁, *B*₂ et *B*₃ respectivement aux tunnels *T*₁, *T*₂ et *T*₃. Les tunnels *T*₁ sont limités latéralement par quatre rangées de TOT 2 (Fig. 4a) tandis que les tunnels *T*₃ sont formés par quatre rangées de TOT 1 et deux rangées de TOT 2 (Fig. 4b). En corollaire, deux des trois tunnels entourant chacune des rangées de TOT sont respectivement du type *T*₃ pour les rangées de TOT 1, et du type *T*₁ pour les rangées de TOT 2. Les tunnels *T*₂ sont formés

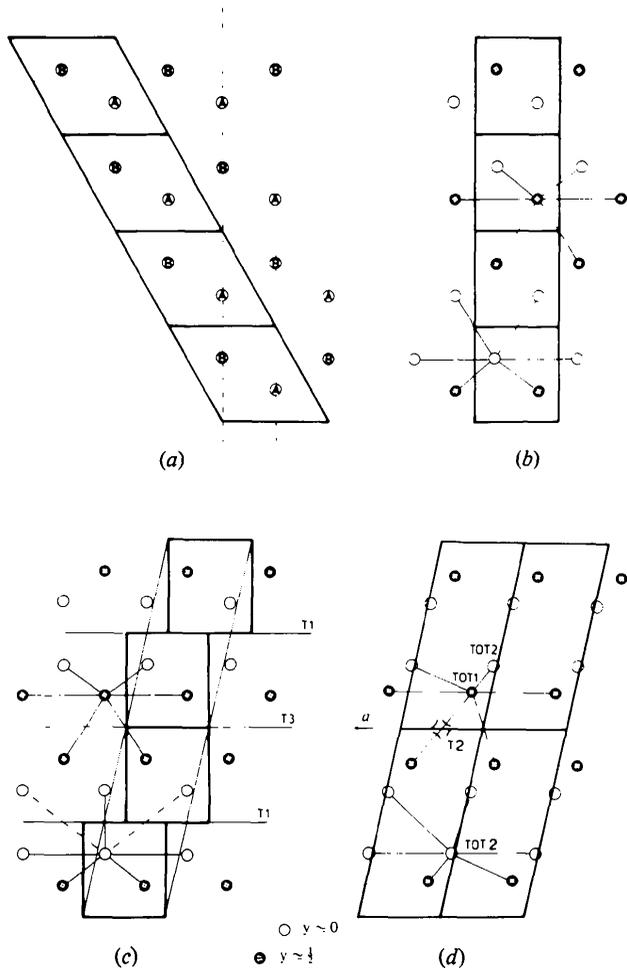


Fig. 3. Représentation schématique décrivant la structure cristalline triclinique à partir de la déformation hypothétique d'un empilement hexagonal non-compact à huit contacts par sphères. (a) Structure initiale idéale. Vue, selon l'axe sénnaire, des plans de sphères *A* et *B*. (b) Vue avec l'axe sénnaire horizontal. Un trait fin relie une sphère à ses huit plus proches voisines. (c) Translation additive de $\frac{1}{2}$, le long de l'axe sénnaire, du contenu d'une maille double $2U'$. On distingue l'apparition de tunnels non équivalents *T*₁ et *T*₃. (d) Vue, suivant *b*, de l'empilement des TOT dans la maille triclinique observée ($U = 2U'$). On remarque le faible déplacement des TOT par rapport à la position des sphères dans le schéma (c). La correspondance des tunnels *T*₁ et *T*₃ avec ceux de la structure idéalisée est également évidente. Les tunnels *T*₂ sont orientés parallèlement à l'axe *b*; une section délimitée par quatre TOT1 est reconnaissable en projection sur (010). Les changements d'axes entre structures idéalisée et observée sont explicités dans le texte.

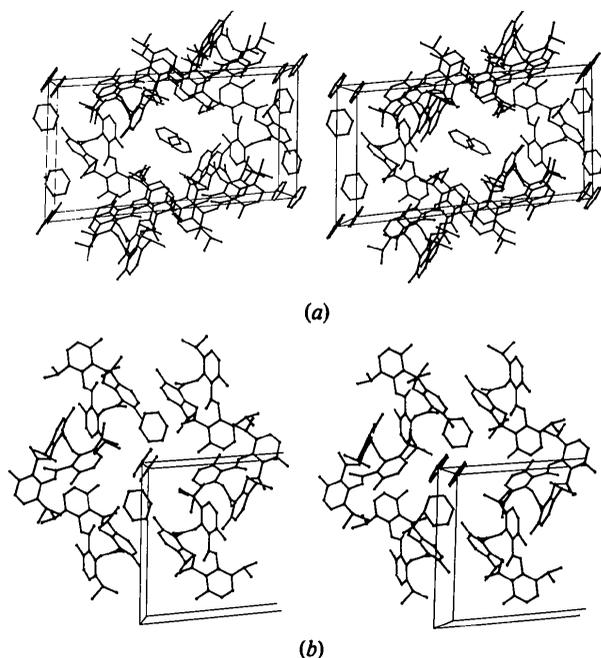


Fig. 4. Vue stéréoscopique de l'empilement des molécules de benzène suivant la direction **a**. L'origine est en haut à gauche, **a** pointe vers l'observateur, **b** est dirigé de haut en bas, **c** de gauche à droite. (a) B1 en $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ dans le tunnel T1; (b) B3 en 0,0,0 dans le tunnel T3.

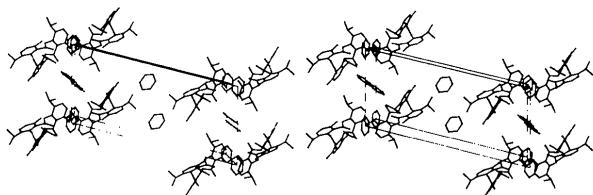


Fig. 5. Vue stéréoscopique suivant **b**, des tunnels T2. Seules les molécules de TOT1 participant aux tunnels sont dessinées. Tous les benzènes sont représentés.

uniquement par des molécules de TOT 1 (Fig. 5). Compte tenu de bon accord entre l'environnement des TOT 1 et l'arrangement idéalisé, le tunnel T2 parallèle à **b** peut être considéré comme une succession de renflements et de goulots tels qu'il existe dans l'empilement de sphères. Les molécules de benzène occupent des positions *ordonnées* dans les trois types de tunnels, bien que la taille des tunnels T1 et T3 soit apte à recevoir des molécules plus volumineuses. En effet dans

les tunnels T1, les molécules de benzène sont en contact de part et d'autre des centres d'inversion en $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ [$H(38) \cdots H'(38) = 2,35 (15) \text{ \AA}$] alors qu'elles ne le sont pas par le centre d'inversion en $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ [$H(35) \cdots H'(36) = 3,15 (15) \text{ \AA}$]. Dans les tunnels T2 (parallèle à **b**) les benzènes sont en contact de part et d'autre des centres d'inversion en $\frac{1}{2}, 0, 0$ [$H(40) \cdots H'(40) = 2,32 (15) \text{ \AA}$] comme de ceux en $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ [$H(44) \cdots H'(43) = 2,61 (15) \text{ \AA}$]. Dans les tunnels T3, les benzènes espacés d'une période le long de **a** ne peuvent être en contact. Les tunnels T2 et T3 se coupent en $\frac{1}{2}, 0, 0$; les benzènes situés dans l'un peuvent donc être en contact avec des benzènes enfermés dans l'autre. Ainsi les benzènes B2 et B3 participent mutuellement à l'enveloppe des tunnels T3 et T2 (Fig. 4b). Leur plus court contact [$2,61 (15) \text{ \AA}$] se fait entre les hydrogènes H(41) et H(50). Le présent clathrate (2:2,5) présente un coefficient d'empilement $k = 0,67$ (Kitaigorodsky, 1973) comparable à celui de son homologue trigonal (2:1) pour lequel $k = 0,69$. Ces valeurs sont relativement faibles pour des structures à composantes majeures de forme ellipsoïdale. Dans le clathrate triclinique la seule contribution moyenne des molécules de TOT ne paraît pas suffisante à la cohésion réticulaire. En effet, à une perte totale de benzène correspondrait une valeur $k = 0,57$ nettement insuffisante pour caractériser un édifice cristallin. (La désolvatation totale du complexe trigonal de type cavité réduirait k à la valeur 0,64.)

Nous remercions le Fonds national suisse de la recherche scientifique pour un subside.

Références

- ALLEMAND, J. & Gerdil, R. (1980). *Cryst. Struct. Commun.* **10**, 33–40.
 ALLEMAND, J. & Gerdil, R. (1982a). *Acta Cryst.* **B38**, 1473–1476.
 ALLEMAND, J. & Gerdil, R. (1982b). A publier.
 ARAD-YELLIN, R., BRUNIE, S., GREEN, B. S., KNOSSOW, M. & TSOUCARIS, G. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7529–7537.
 BRUNIE, S. & TSOUCARIS, G. (1974). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 481–484.
 KITAIGORODSKY, A. I. (1973). *Molecular Crystals and Molecules*, pp. 18–21. New York: Academic Press.
 NEWMAN, A. C. D. & POWELL, H. M. (1952). *J. Chem. Soc.* pp. 3747–3751.
 WILLIAMS, D. E. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 629–632.
 WILLIAMS, D. J. & LAWTON, D. (1975). *Tetrahedron Lett.* pp. 111–114.