

Les valeurs des distances intermoléculaires caractéristiques figurent sur le Tableau 6.

Nous remercions vivement le Professeur J. M. Lehn qui nous a fourni les ligands organiques de cette étude.

Références

- AHRENS, L. H. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155-169.
- CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, (2) 197-204.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.
- DIETRICH, B., LEHN, J. M. & SAUVAGE, J. P. (1969). *Tetrahedron Lett.* pp. 2885-2892.
- DOBLER, M., DUNITZ, J. D. & KILBOURN, B. T. (1969). *Helv. Chim. Acta*, **52**, 2573-2585.
- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412-415.
- GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778-791.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- LADD, M. F. C. (1968). *Theoret. Chim. Acta*, **12**, 333-336.
- LEHN, J. M. & SAUVAGE, J. P. (1971). *Chem. Commun.* pp. 440-441.
- MCADAM, A., CURRIE, M. & SPEAKMAN, J. C. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1994-1997.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1971a). *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1806-1808.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1971b). *Chem. Commun.* pp. 444-445.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.
- MORAS, D., METZ, B., HERCEG, M. & WEISS, R. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 551-555.
- MORRIS, D. C. (1968). *Structure and Bonding*, **4**, 63.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3e éd. pp. 260 et 514. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925-946.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303-306.
- WEISS, R., METZ, B. & MORAS, D., (1970). *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.*, 13th, **2**, 85-86.
- ZACHARIASEN, W. H. (1956). *Introduction to Solid State Physics*, Edité par C. KITTEL. New York: John Wiley.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 388

Etude Structurale des Cryptates.

II. Structure Cristalline et Moléculaire des 'Cryptates de Rubidium et de Césium', $C_{18}H_{36}N_2O_6RbSCN.H_2O$ et $C_{18}H_{36}N_2O_6.CsSCN.H_2O$

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

Institut de Chimie, Laboratoire de Cristallographie, BP 296/R8, 67008-Strasbourg-Cedex, France

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

The crystals of rubidium and caesium cryptates are isomorphous (monoclinic, $P2_1/c$ with four formula units per cell). The lattice constants are $a = 22.66 \pm 0.03$, $b = 8.31 \pm 0.01$, $c = 14.41 \pm 0.02$ Å, $\beta = 109.75 \pm 0.20^\circ$ for the rubidium compound and $a = 22.681(2)$, $b = 8.333(1)$, $c = 14.400(3)$, $\beta = 109.93^\circ(2)$ for the caesium compound. The structures were solved by heavy-atom techniques and refined by full-matrix least-squares calculations to R values of 0.046 and 0.041 respectively. The refinement was carried out in two stages because of an anomalous distribution of the intensities (reflexions with h odd were systematically reduced in intensity). The structures of the complex cations $(C_{18}H_{36}N_2O_6, M)^+$ are similar to that found for potassium cryptate and they indicate the great flexibility of the organic bicyclic ligand which adapts its molecular cavity to the ionic radius of the metal.

Partie expérimentale

(A) $C_{18}H_{36}N_2O_6.RbSCN.H_2O$

Le composé a été préparé à partir d'un mélange équimoléculaire de (222) et du sel de rubidium dans le chloroforme. Il a été recristallisé dans le mélange acétone-éther de pétrole (fraction 70-80°). La formule brute a été obtenue par l'analyse chimique du carbone, de l'azote et de l'hydrogène. La présence de la molé-

cule d'eau a été confirmée par spectroscopie IR. Les cristaux sont incolores et se présentent sous la forme de plaquettes parallélépipédiques bien formées avec un axe d'allongement correspondant à l'axe cristallographique c . Ils fondent à 163,5°C.

Le groupe spatial et la valeur des paramètres cristallins ont été déterminés sur chambre de précession. Le groupe d'espace a été confirmé par la structure. La densité a été mesurée par pycnométrie dans le n-heptane.

Données cristallographiques:

$a = 22,66 \pm 0,03 \text{ \AA}$	$V = 2553,3 \text{ \AA}^3$
$b = 8,31 \pm 0,01$	$Z = 4$
$c = 14,41 \pm 0,02$	$M = 537,87$
$\beta = 109,75 \pm 0,20^\circ$	$D_o = 1,38 (2) \text{ g cm}^{-3}$
Groupe d'espace $P2/c$	$D_c = 1,40$

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur diffractomètre automatique PAILRED à la longueur d'onde du cuivre ($\lambda_{\text{Cu } K\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$). Ce rayonnement a été utilisé en raison de la grande diffusion provoquée par l'atome de rubidium soumis au rayonnement du molybdène. La méthode d'enregistrement et d'exploitation est la même que celle décrite ailleurs (Moras, Metz, Hecceg & Weiss, 1972). Le cristal utilisé a été taillé en cylindre de 1,2 mm de long et de 0,31 mm de diamètre; son axe d'allongement était parallèle à la direction [001]. Il a été aligné suivant l'axe ω de l'appareil. 3823 réflexions indépendantes ont été mesurées avec une vitesse de balayage de $2,5^\circ$ par min pour chaque tache. Le demi-angle de balayage a varié de $1,2^\circ$ (pour les réflexions à 2θ élevé et angle d'équi-inclinaison faible) à $2,1^\circ$ (2θ faible, angle d'équi-inclinaison fort). Le fond a été mesuré pendant 20 sec de part et d'autre de chaque tache. Le diamètre du collimateur était de 1,5 mm et l'ouverture du compteur à scintillations de $2,5^\circ$. La réflexion 040 a été prise comme référence et remesurée après chaque strate pour vérifier la stabilité de l'appareil et du cristal. La résolution est de $0,9 \text{ \AA}$ dans les directions a et b et de $1,3 \text{ \AA}$ dans la troisième.

1802 réflexions répondant au critère $\sigma(I)/I \leq 0,2$ ont été utilisées pour la détermination de la structure. L'écart-type considéré est calculé en admettant une distribution de Poisson. Le nombre important de réflexions statistiquement non observables est dû à l'affaiblissement très important des réflexions d'indice h impair (13 % des taches retenues, 5 % en intensité). La présence et la nature de ces réflexions affectant la périodicité suivant a pouvait s'expliquer par l'existence d'un désordre dans l'empilement. Ce phénomène n'a pas été retenu en raison de l'absence de diffusion comme le montre la distribution normale de la valeur du fond continu mesuré en fonction de $\sin \theta/\lambda$.

Les intensités recueillies ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation ainsi que des effets de l'absorption: $\mu = 40 \text{ cm}^{-1}$. Les facteurs de correction utilisés sont ceux donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

(B) $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{CsSCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Le composé a été recristallisé dans le mélange méthanol-butanol. Les cristaux sont mal formés et ne présentent pas de faces bien définies. Leur point de fusion est de $116,7^\circ$. L'analyse chimique du césium, effectuée selon trois méthodes différentes, concorde avec la formule indiquée (% théorique = 22,71, % mesuré = 21,2). L'analyse par spectrométrie de flamme

a révélé que l'échantillon ne contenait pas de trace de rubidium et moins de 0,02 % de potassium.

L'étude radiocristallographique sur chambre de précession a montré l'isomorphisme des deux composés (A) et (B).

L'enregistrement de l'espace réciproque a été effectué sur diffractomètre automatique à quatre cercles Picker à la longueur d'onde du molybdène ($\lambda_{\text{Mo } K\alpha} = 0,71069 \text{ \AA}$). Les valeurs des paramètres cristallins et la matrice d'orientation ont été affinées par moindres carrés à partir des coordonnées angulaires (2θ , ω , χ) de 12 réflexions centrées automatiquement.

Données cristallographiques:

$a = 22,681 (2) \text{ \AA}$	$V = 2558,5 \text{ \AA}^3$
$b = 8,333 (1)$	$M = 585,31$
$c = 14,400 (3)$	$D_c = 1,52 \text{ g cm}^{-3}$
$\beta = 109,93 (2)^\circ$	Groupe d'espace $P2/c$.

Le cristal utilisé, de forme voisine de celle d'un ellipsoïde, avait pour dimensions extrêmes 0,22 et 0,3 mm 8396 réflexions indépendantes, correspondant à une résolution de $0,71 \text{ \AA}$ ont été enregistrées avec la technique de balayage $\theta-2\theta$. Le faisceau primaire était filtré par un monochromateur au graphite et l'angle de vue du foyer était de $1,5^\circ$. Chaque tache a été mesurée à la vitesse de 2° par min, l'angle de balayage étant de $1,1^\circ$ de part et d'autre du pic de diffraction des rayonnements $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Le fond continu a été mesuré pendant 20 sec de part et d'autre de chaque réflexion. Trois taches de référence ont été mesurées toutes les 30 réflexions. Le coefficient de stabilité déduit de l'écart-type relatif sur leur intensité était de 0,02.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les effets de l'absorption ont été négligés ($\mu = 15,94 \text{ cm}^{-1}$) après vérification expérimentale de leur faible incidence. Sur les 8396 mesures, 3797 répondaient au critère $\sigma(I)/I \leq 0,2$ dont 18 % d'indice $h = 2n + 1$ (7 % en intensité).

Détermination des structures

Les deux composés étant isotypes, nous décrivons la résolution de la structure pour l'un d'entre eux (A) et nous donnerons les résultats finaux pour les deux.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd (fonction de Patterson, calculs de densité électronique et série différence). L'affaiblissement très prononcé des intensités d'indice h impair pouvait s'interpréter de deux manières: les cations complexes $(222, \text{Rb})^+$ situés sur deux positions de symétrie C_2 translatée de $a/2$ ou les cations situés en position générale avec des coordonnées particulières pour l'atome lourd ($\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$). La deuxième hypothèse nous obligeait à placer l'anion SCN^- en position statistique, ce qui nous a fait préférer l'autre interprétation, choix qui s'est finalement avéré juste.

Tous les atomes ont été localisés sur des sections de densité électronique, calculées en utilisant les signes

déterminés par la contribution des atomes de rubidium de coordonnées $0, y, \frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}, y, \frac{1}{4}$. A ce stade, il existait une indétermination dans la localisation de l'anion SCN^- et de la molécule d'eau (voir Fig. 3). Cette ambiguïté était due à la méconnaissance du signe exact des réflexions d'indice h impair. L'orientation de l'anion a été fixée arbitrairement et l'hypothèse a été affinée par moindres carrés avec des facteurs d'agitation thermique isotrope.

L'affinement a été effectué en plusieurs étapes. Dans un premier temps, nous avons imposé une contrainte supplémentaire pour les atomes du cation complexe $(222, \text{Rb})^+$: $X_j = X_i + \frac{1}{2}$, $Y_j = Y_i$; $Z_j = Z_i$ et $B_j = B_i$, ce qui revenait à annuler leur contribution aux réflexions d'indice h impair et à n'affiner que la moitié des paramètres. Avec cette condition l'affinement a convergé rapidement: $R = \sum |\Delta F| / \sum |F_o| = 0,116$ et $R_w = |\sum w(\Delta F)^2 / \sum w(F_o)^2|^{1/2} = 0,128$. L'indétermination sur l'orientation de l'anion subsistait, la deuxième orientation conduisant à des valeurs $R_w = 0,116$ et $R = 0,130$. Dans un deuxième temps, nous avons levé la contrainte précédente. Afin d'empêcher l'affinement de diverger, nous avons séparé les réflexions hkl en deux groupes suivant la parité de h et nous avons diminué le poids des réflexions d'indice impair ($\sigma_H = \sigma_{2n+1} = 2 \times \sigma_{\text{calc}}$). Nous avons alors affiné par moindres carrés toutes les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique des atomes cristallographiquement indépendants, ainsi que les deux constantes d'échelle. Pour l'orientation correcte de l'anion SCN^- l'affinement ainsi conduit a convergé normalement: les constantes d'échelle des deux groupes de taches, d'abord très différentes (2,15 et 3,53), se sont sensiblement rapprochées (2,15 et 2,24 au bout de trois cycles); la valeur R sur les réflexions d'indice h impair est passée de 0,56 à 0,23 et les déplacements sont devenus inférieurs à l'écart-type.

A ce stade, nous sommes revenus à des conditions usuelles (une seule constante d'échelle). Les atomes d'hydrogène ont été introduits après vérification de leur présence sur un relevé de la fonction différence; leur introduction a fait baisser la valeur R_w de façon significative selon le test de Hamilton (1966). L'affinement a alors été poursuivi en introduisant des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes sauf les atomes d'hydrogène. Après trois cycles d'affinement, les déplacements sur les différents paramètres étaient tous inférieurs au tiers de l'écart-type correspondant.

La Tableau 1 rassemble les facteurs de fiabilité pour les deux composés (A) et (B). Les facteurs de structure et les écarts-type sur les intensités ont été calculés selon une formulation déjà décrite (Moras, Metz & Weiss, 1973). Les affinements par moindres carrés (matrice totale) ont été effectués à l'aide du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966). La pondération utilisée pour minimiser l'expression $\sum w(\Delta F)^2$ était égale à $4/(\sigma(F))^2$. Le facteur p , déjà défini, était égal à 0,04 pour les deux composés. Les réflexions ne répondant pas au critère $\Delta F < 9\sigma(F)$ ont été exclues de l'affinement, ce qui représente 5 taches pour (A) et 68 pour (B). Les résidus de la dernière fonction-différence sont inférieurs à $0,3 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ pour le composé (A) alors que pour (B), ceux-ci ne dépassent pas $0,6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Tableau 1. Facteurs de fiabilité

	Composé (A)		Composé (B)	
	(1)	(2)	(1)	(2)
R	0,046	0,047	0,041	0,046
R_w	0,057	0,061	0,053	0,074

- (1) Réflexions retenues dans l'affinement uniquement.
 (2) Totalité des réflexions.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ainsi que leurs écarts-type déduits des éléments diagonaux de l'inverse de la matrice des équations normales sont rassemblés dans les Tableaux 2 et 3. Le fait qu'il y ait deux fois moins de mesures utilisées dans l'affinement, pour le même nombre de paramètres affinés, explique la valeur plus élevée des écarts-type pour le complexe du rubidium. C'est une conséquence de la différence de résolution due aux conditions expérimentales.

Description et discussion des structures

Les cryptates de rubidium et de césium ont une structure cristalline ionique. L'empilement des cations complexes $(222, \text{M})^+$, des anions SCN^- et des molécules d'eau est représenté sur la Fig. 1. Le cation complexe est représenté sur la Fig. 2 (Johnson, 1965).

Les valeurs des distances interatomiques et des angles de valence sont rassemblées dans les Tableaux 3 et 4. Les angles dièdres observés dans le ligand sont groupés dans le Tableau 5.

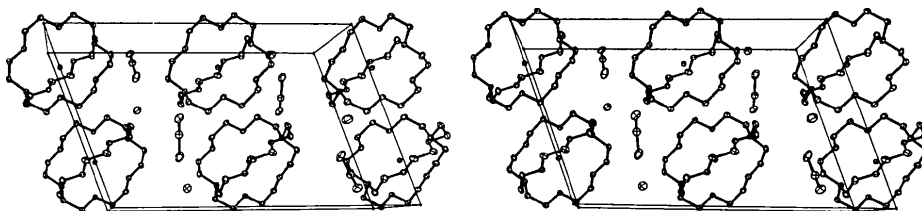


Fig. 1. Structure cristalline.

Tableau 2. *Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique anisotrope* ($\times 10^5$)

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	X	Y	Z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Rb	00000	6359 (24)	25000	134 (6)	998 (35)	308 (14)		70 (8)		2,5
Rb'	50000	7728 (25)	25000	125 (6)	1193 (39)	331 (15)		68 (8)		2,7
N(1)	13527 (27)	6729 (83)	37726 (49)	117 (13)	1465 (117)	462 (46)	-61 (33)	73 (18)	47 (61)	3,1
C(2)	17401 (28)	9347 (104)	31306 (65)	152 (13)	1957 (160)	747 (65)	75 (36)	237 (22)	193 (78)	3,5
C(3)	15104 (37)	22510 (110)	23901 (68)	157 (19)	1466 (149)	636 (68)	-189 (43)	96 (27)	150 (78)	3,9
O(4)	9323 (26)	18316 (68)	16723 (43)	203 (14)	1405 (100)	469 (40)	-41 (30)	126 (18)	211 (48)	3,6
C(5)	7153 (36)	30867 (88)	9745 (59)	221 (21)	901 (107)	414 (54)	61 (36)	185 (25)	173 (54)	2,9
C(6)	957 (44)	26014 (103)	2206 (61)	293 (26)	1576 (148)	342 (57)	161 (49)	251 (30)	248 (69)	3,7
O(7)	-3760 (24)	24793 (70)	6790 (36)	161 (12)	2061 (111)	193 (31)	152 (30)	86 (14)	92 (46)	3,3
C(8)	-9863 (39)	20970 (127)	-162 (56)	174 (19)	2526 (196)	142 (46)	136 (51)	-39 (21)	51 (75)	4,0
C(9)	-14625 (36)	19871 (117)	4910 (65)	149 (18)	2140 (171)	489 (60)	356 (45)	141 (24)	351 (79)	3,9
C(19)	15086 (37)	-8700 (117)	42817 (64)	151 (18)	1891 (178)	425 (56)	49 (46)	13 (23)	343 (80)	4,0
C(20)	12688 (44)	-23243 (122)	36599 (75)	199 (22)	1808 (181)	708 (73)	318 (53)	153 (32)	383 (92)	4,5
O(21)	5962 (26)	-23527 (64)	33202 (40)	210 (14)	1149 (88)	407 (37)	89 (28)	122 (17)	-59 (45)	3,3
C(22)	3501 (44)	-36706 (98)	26848 (59)	356 (27)	1008 (112)	261 (49)	251 (47)	43 (27)	7 (58)	4,0
N(1')	63554 (31)	7565 (89)	38056 (49)	176 (16)	1816 (132)	356 (45)	13 (39)	104 (20)	169 (63)	3,5
C(2')	67467 (50)	10149 (129)	31816 (73)	209 (29)	1952 (197)	471 (66)	-15 (57)	-78 (32)	53 (84)	5,4
C(3')	65316 (40)	23373 (123)	24184 (68)	158 (20)	2117 (180)	595 (67)	13 (48)	158 (28)	15 (86)	4,2
O(4')	59314 (24)	18877 (63)	16991 (40)	151 (12)	1296 (89)	444 (37)	-21 (27)	89 (16)	82 (43)	3,2
C(5')	56953 (42)	30946 (111)	9585 (71)	254 (25)	1329 (149)	600 (69)	-5 (46)	206 (32)	-4 (73)	4,1
C(6')	50949 (38)	25959 (96)	2204 (59)	200 (20)	1300 (134)	390 (55)	59 (41)	84 (24)	140 (64)	3,4
O(7')	46195 (29)	25439 (79)	6687 (45)	193 (15)	1979 (124)	491 (42)	19 (35)	97 (19)	105 (59)	4,4
C(8')	40313 (48)	21379 (115)	-465 (75)	279 (26)	1528 (152)	677 (72)	83 (52)	227 (34)	262 (83)	4,5
C(9')	35421 (42)	20490 (120)	4620 (71)	192 (22)	1569 (162)	609 (67)	-82 (48)	22 (28)	0 (83)	4,4
C(19')	65066 (43)	-8292 (115)	43066 (72)	199 (22)	1703 (166)	581 (66)	7 (49)	77 (28)	143 (63)	4,3
C(20')	62503 (42)	-22426 (106)	36267 (67)	215 (21)	1407 (143)	565 (63)	47 (45)	117 (28)	66 (75)	3,9
O(21')	55818 (25)	-22661 (63)	32905 (40)	170 (13)	1193 (86)	434 (36)	19 (27)	91 (16)	-32 (44)	3,2
C(22')	53453 (45)	-36063 (116)	26786 (71)	316 (26)	1398 (145)	447 (62)	15 (52)	80 (32)	-44 (77)	4,5
S	24460 (32)	-31882 (36)	24006 (42)	423 (11)	2508 (47)	861 (27)	169 (34)	369 (14)	82 (48)	6,5
C	23488 (45)	-44507 (134)	14966 (94)	200 (22)	1844 (194)	938 (94)	221 (55)	273 (38)	607 (109)	4,9
N	22889 (73)	-53242 (189)	8529 (103)	451 (51)	2373 (298)	926 (114)	181 (90)	300 (61)	265 (136)	7,0
H ₂ O	27883 (57)	-56847 (133)	42767 (79)	382 (32)	2200 (197)	877 (82)	90 (60)	234 (41)	-8 (94)	6,4

	X	Y	Z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Cs	00000	6614 (8)	25000	142 (3)	1208 (11)	482 (7)		73 (3)		3,2
Cs'	50000	7992 (8)	25000	142 (3)	1299 (11)	392 (6)		61 (3)		3,1
N(1)	13625 (23)	6648 (59)	38040 (42)	130 (9)	1790 (87)	538 (30)	-53 (22)	87 (13)	67 (41)	5,0
C(2)	17556 (28)	9704 (78)	31914 (40)	176 (12)	2009 (107)	317 (24)	14 (28)	61 (14)	-6 (42)	5,6
C(3)	15174 (26)	23004 (81)	24229 (49)	143 (10)	1809 (101)	674 (40)	-105 (28)	71 (17)	109 (54)	5,0
O(4)	9510 (19)	18464 (47)	16675 (30)	185 (9)	1350 (59)	546 (24)	-31 (18)	88 (12)	96 (31)	3,7
C(5)	7089 (30)	30908 (70)	9678 (45)	258 (16)	1319 (82)	539 (34)	8 (28)	189 (19)	81 (43)	3,7
C(6)	989 (30)	26037 (77)	2154 (43)	238 (14)	1810 (102)	453 (30)	64 (31)	159 (17)	204 (46)	5,0
O(7)	-3888 (21)	25407 (56)	6428 (30)	227 (11)	2103 (81)	442 (23)	134 (24)	148 (13)	94 (36)	5,8
C(8)	-9685 (30)	20204 (93)	-369 (43)	219 (14)	2352 (126)	392 (29)	130 (36)	51 (16)	103 (53)	6,5
C(9)	-14593 (31)	19297 (92)	4522 (49)	220 (15)	2138 (123)	547 (37)	196 (35)	68 (19)	193 (57)	5,9
C(19)	15179 (33)	-9106 (86)	42836 (57)	199 (14)	1987 (123)	666 (43)	25 (32)	59 (20)	282 (57)	5,5
C(20)	12682 (28)	-23372 (81)	36116 (53)	174 (12)	1785 (102)	690 (42)	170 (29)	118 (18)	286 (55)	4,9
O(21)	5997 (19)	-24209 (44)	33274 (29)	196 (9)	1223 (56)	540 (24)	50 (18)	115 (12)	-41 (30)	3,4
C(22)	3430 (36)	-37079 (75)	26810 (42)	427 (22)	1343 (79)	342 (28)	149 (36)	188 (21)	18 (40)	3,7
N(1')	63760 (25)	7902 (57)	38109 (39)	186 (11)	1482 (78)	440 (26)	-31 (22)	28 (14)	112 (36)	3,8
C(2')	67482 (29)	11234 (94)	31611 (75)	132 (12)	1935 (113)	1137 (79)	42 (30)	199 (25)	553 (36)	5,8
C(3')	65139 (31)	24394 (80)	24447 (48)	227 (15)	1792 (105)	582 (37)	-99 (32)	147 (19)	130 (51)	4,4
O(4')	59550 (19)	19265 (47)	16572 (32)	200 (9)	1310 (59)	612 (27)	-73 (19)	142 (13)	44 (33)	3,8
C(5')	57062 (31)	31479 (70)	9435 (48)	265 (16)	1235 (81)	595 (37)	12 (27)	191 (20)	71 (44)	4,0
C(6')	51001 (34)	26515 (77)	2066 (16)	299 (18)	1635 (97)	511 (34)	127 (34)	208 (21)	61 (47)	4,4
O(7')	46139 (19)	26301 (56)	6141 (28)	182 (9)	2075 (78)	417 (21)	97 (22)	91 (11)	43 (34)	4,0
C(8')	40282 (33)	21132 (93)	-597 (50)	250 (16)	2103 (119)	525 (36)	47 (38)	92 (20)	52 (58)	4,8
C(9')	35348 (28)	20454 (80)	4397 (50)	164 (12)	2063 (117)	638 (39)	117 (32)	67 (18)	148 (58)	4,6
C(19')	65186 (33)	-8028 (78)	46271 (54)	188 (14)	1826 (109)	561 (38)	14 (30)	-3 (19)	217 (52)	4,5
C(20')	62644 (35)	-21912 (86)	35948 (59)	269 (17)	1594 (98)	843 (49)	176 (36)	195 (24)	162 (60)	5,1
O(21')	55983 (19)	-22935 (45)	33268 (29)	217 (9)	1191 (53)	489 (23)	57 (19)	105 (12)	-23 (30)	3,6
C(22')	53507 (31)	-35913 (75)	26716 (54)	259 (16)	1219 (85)	684 (43)	97 (31)	11 (22)	-72 (51)	4,0
S	24589 (22)	-31654 (26)	24216 (32)	442 (7)	2611 (36)	953 (17)	159 (23)	385 (9)	103 (34)	6,9
C	23563 (37)	-44390 (96)	14877 (62)	249 (17)	2199 (137)	703 (48)	156 (38)	211 (24)	524 (68)	5,0
N	22813 (49)	-53029 (113)	8516 (73)	485 (37)	2238 (141)	881 (69)	218 (58)	265 (41)	257 (86)	7,0
H ₂ O	27872 (41)	-57045 (75)	42811 (63)	415 (26)	2364 (131)	892 (56)	76 (37)	270 (31)	7 (57)	6,7

Cations complexes

L'aspect des cations complexes est très voisin de celui observé pour le cryptate de potassium. Le ligand (222) forme une cavité au centre de laquelle est situé l'ion alcalin. Les huit hétéroatomes du bicyclic sont liés au cation et leurs doublets sont dirigés vers l'intérieur de la cavité. La conformation du ligand est *endo-endo* (doublets de l'azote dirigés vers l'intérieur de la cavité). La symétrie déduite de la symétrie cristallographique, de l'analyse des angles dièdres et des

distances entre atomes de chaînes différentes est également D_3 pour les deux composés.

L'examen des structures montre que le ligand (222) présente une certaine flexibilité et modifie sa conformation pour adapter plus ou moins sa cavité au rayon ionique du cation métallique. Différentes grandeurs traduisent ces variations. Les distances interatomiques entre atomes non liés augmentent: N-N passe de 5,75 Å dans le cryptate de potassium à 6,00 Å et 6,07 Å pour les cryptates de rubidium et de césium, les dis-

Tableau 3. Distances intramoléculaires en Å

	(A)		(B)	
	1° mol.	2° mol.	1° mol.	2° mol.
M-N(1)	2,993 (7)	3,011 (7)	3,020 (5)	3,048 (5)
M-O(4)	2,928 (7)	2,879 (7)	2,971 (5)	2,973 (5)
M-O(7)	2,906 (7)	2,887 (7)	2,962 (5)	2,963 (5)
M-O(21)	2,883 (6)	2,898 (6)	2,960 (4)	2,966 (4)
N(1)-C(2)	1,491 (20)	1,476 (18)	1,474 (11)	1,484 (11)
C(2)-C(3)	1,494 (17)	1,514 (16)	1,529 (10)	1,475 (11)
C(3)-O(4)	1,411 (11)	1,453 (12)	1,423 (8)	1,448 (9)
O(4)-C(5)	1,417 (13)	1,430 (13)	1,419 (8)	1,420 (8)
C(5)-C(6)	1,511 (12)	1,475 (14)	1,494 (9)	1,481 (10)
C(6)-O(7)	1,437 (13)	1,431 (14)	1,438 (11)	1,425 (12)
O(7)-C(8)	1,442 (12)	1,422 (12)	1,413 (9)	1,424 (10)
C(8)-C(9)	1,496 (17)	1,523 (19)	1,508 (13)	1,524 (13)
C(9)-N(10)	1,484 (19)	1,469 (17)	1,465 (10)	1,467 (10)
N(1)-C(19)	1,460 (13)	1,486 (13)	1,469 (10)	1,468 (10)
C(19)-C(20)	1,493 (14)	1,514 (14)	1,515 (11)	1,493 (11)
C(20)-O(21)	1,435 (13)	1,426 (12)	1,431 (9)	1,429 (10)
O(21)-C(22)	1,415 (12)	1,409 (12)	1,409 (8)	1,419 (9)
C(22)-C(23)	1,493 (15)	1,473 (17)	1,463 (11)	1,496 (11)
N(1)-O(4)	3,007 (10)	3,008 (9)	3,057 (9)	3,067 (9)
N(1)-O(16)	2,993 (10)	2,965 (10)	3,026 (9)	3,049 (9)
N(1)-O(21)	2,988 (10)	3,009 (9)	3,044 (8)	3,060 (9)
O(4)-O(7)	2,873 (9)	2,890 (9)	2,948 (7)	2,954 (8)
O(21)-O(24)	2,927 (10)	2,843 (9)	2,943 (7)	2,938 (7)
O(4)-O(21)	4,420 (9)	4,362 (9)	4,505 (7)	4,486 (8)
O(4)-O(16)	4,438 (9)	4,409 (9)	4,509 (7)	4,558 (7)
O(16)-O(21)	4,352 (9)	4,347 (9)	4,473 (7)	4,455 (8)
O(4)-O(13)	5,508 (9)	5,452 (9)	5,604 (7)	5,642 (7)
O(4)-O(24)	4,910 (9)	4,869 (9)	5,003 (7)	4,984 (8)
O(7)-O(21)	5,459 (9)	5,426 (9)	5,582 (7)	5,571 (8)
O(7)-O(16)	4,939 (9)	4,967 (9)	5,003 (7)	5,079 (7)
S-C	1,629 (13)		1,666 (10)	
C-N	1,149 (19)		1,131 (13)	

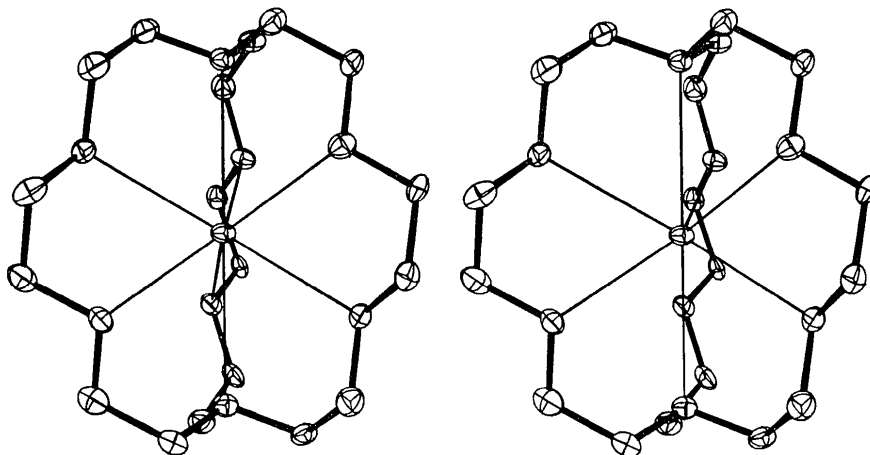


Fig. 2. Cation complexe.

tances O...O entre les atomes d'oxygène de chaînes différentes passent de 4,26 à 4,39 et 4,50 Å. La valeur des angles de torsion au niveau des liaisons C-C augmente. Ces angles, à peu près constants en valeur ab-

solue pour toutes les liaisons, passent de 54° en moyenne pour le cryptate de potassium à 67° pour celui de rubidium et 70° pour celui de césium. Cet accroissement permet d'agrandir la cavité en allongeant les dis-

Tableau 4. Angles de valence en degrés

	(A)		(B)	
	1° mol.	2° mol.	1° mol.	2° mol.
C(2)—N(1)—C(18)	110,17 (62)	110,49 (62)	110,03 (44)	111,41 (43)
C(2)—N(1)—C(19)	110,29 (64)	109,74 (62)	109,77 (40)	111,44 (40)
C(18)—N(1)—C(19)	109,48 (62)	110,18 (61)	110,32 (46)	111,21 (48)
N(1)—C(2)—C(3)	114,47 (53)	115,85 (52)	114,94 (35)	115,67 (35)
C(2)—C(3)—O(4)	110,83 (51)	108,99 (51)	111,39 (31)	109,80 (32)
C(3)—O(4)—C(5)	110,60 (56)	112,08 (57)	112,24 (39)	112,41 (38)
O(4)—C(5)—C(6)	109,21 (44)	111,23 (44)	110,79 (33)	111,18 (33)
C(5)—C(6)—O(7)	110,05 (50)	109,53 (50)	110,91 (33)	111,36 (34)
C(6)—O(7)—C(8)	112,55 (55)	110,10 (56)	112,62 (40)	112,69 (39)
O(7)—C(8)—C(9)	110,75 (51)	108,61 (51)	110,64 (37)	110,30 (37)
C(8)—C(9)—N(10)	114,83 (52)	114,67 (51)	115,27 (36)	115,75 (37)
N(1)—C(19)—C(20)	115,61 (51)	113,50 (50)	115,04 (35)	115,68 (35)
C(19)—C(20)—O(21)	110,32 (50)	111,19 (49)	110,48 (37)	111,14 (38)
C(20)—O(21)—C(22)	111,97 (57)	111,04 (58)	112,63 (41)	111,56 (40)
O(21)—C(22)—C(23)	111,68 (56)	110,68 (57)	112,64 (42)	110,79 (41)
M—N(1)—C(2)	108,48 (28)	108,32 (27)	109,12 (18)	106,95 (20)
M—N(1)—C(18)	109,58 (27)	109,02 (27)	108,78 (20)	108,01 (19)
M—N(1)—C(19)	108,82 (27)	109,05 (26)	108,79 (20)	107,60 (20)
M—O(4)—C(3)	113,83 (24)	115,65 (24)	111,74 (17)	109,81 (17)
M—O(4)—C(5)	114,45 (24)	112,64 (24)	111,76 (17)	110,91 (17)
M—O(7)—C(6)	114,55 (25)	112,96 (24)	111,70 (17)	111,12 (17)
M—O(7)—C(8)	115,51 (27)	117,29 (27)	112,55 (18)	113,01 (18)
M—O(21)—C(20)	114,97 (25)	114,29 (24)	111,68 (17)	110,71 (17)
M—O(21)—C(22)	111,96 (25)	114,62 (25)	111,40 (17)	111,84 (17)
N(1)—M—N(10)	178,82 (24)	179,48 (24)	179,89 (15)	179,72 (15)
O(4)—M—O(13)	140,32 (19)	142,45 (19)	141,17 (13)	143,13 (13)
O(7)—M—O(16)	116,37 (19)	118,69 (19)	116,16 (13)	118,01 (13)
O(4)—M—O(24)	115,34 (20)	114,87 (20)	115,04 (12)	114,08 (12)
O(7)—M—O(21)	141,08 (19)	139,39 (19)	140,96 (13)	139,99 (13)
N(1)—M—O(4)	61,04 (20)	61,38 (20)	61,36 (14)	61,23 (14)
N(1)—M—O(16)	60,94 (21)	60,31 (20)	60,76 (15)	60,96 (15)
N(1)—M—O(21)	61,11 (20)	61,19 (20)	61,19 (14)	61,15 (14)
O(4)—M—O(7)	59,01 (19)	60,16 (19)	59,58 (13)	59,69 (13)
O(21)—M—O(24)	61,02 (19)	58,74 (19)	59,61 (14)	59,36 (14)
O(4)—N(1)—O(16)	95,40 (20)	95,15 (20)	95,66 (12)	96,36 (12)
O(4)—N(1)—O(21)	94,97 (19)	92,94 (19)	95,17 (12)	94,15 (12)
O(16)—N(1)—O(21)	93,38 (20)	93,39 (19)	94,94 (12)	93,63 (12)
S—C—N	178,61 (79)		179,41 (55)	

Tableau 5. Angles dièdres en degrés

Les écarts-type sont de l'ordre de 0,6°.

	(A)		(B)	
	1° mol.	2° mol.	1° mol.	2° mol.
N(1)—C(2)—C(3)—O(4)	— 67,6	— 65,4	— 68,1	— 73,4
O(4)—C(5)—C(6)—O(7)	— 66,2	— 67,9	— 70,7	— 71,7
O(7)—C(8)—C(9)—N(10)	— 63,9	— 65,1	— 68,6	— 68,8
N(1)—C(19)—C(20)—O(21)	— 65,1	— 66,5	— 69,3	— 70,9
O(21)—C(22)—C(23)—O(24)	67,3	64,7	68,9	70,7
C(2)—C(3)—O(4)—C(5)	179,7	179,4	177,7	179,9
C(3)—O(4)—C(5)—C(6)	— 179,8	178,4	— 177,2	— 174,0
C(5)—C(6)—O(7)—C(8)	177,1	177,3	— 177,6	— 178,3
C(6)—O(7)—C(8)—C(9)	— 179,8	178,5	178,4	177,6
C(19)—C(20)—O(21)—C(22)	176,9	— 178,5	178,5	178,8
C(20)—O(21)—C(22)—C(23)	— 178,6	— 179,1	— 174,8	— 174,9
C(2)—N(1)—C(18)—C(17)	164,8	165,5	164,2	160,5
C(2)—N(1)—C(19)—C(20)	— 74,0	— 74,0	— 75,1	— 73,0
C(18)—N(1)—C(2)—C(3)	— 73,9	— 74,4	— 75,8	— 78,3
C(18)—N(1)—C(19)—C(20)	164,6	164,1	163,5	171,5
C(19)—N(1)—C(2)—C(3)	165,2	164,0	162,6	162,3
C(19)—N(1)—C(18)—C(17)	— 73,7	— 73,0	— 74,6	— 79,6

tances entre les atomes d'azote et d'oxygène d'une même chaîne. Celles-ci passent de 2,91 et 2,80 Å (valeur moyenne pour le potassium) à 3,00 et 2,88 Å pour le rubidium, à 3,05 et 2,945 Å pour le césium.

Les angles de valence sont également affectés dans les variations du volume de la cavité. L'augmentation est significative pour le cryptate de césium lorsque l'on compare les valeurs moyennes des différents types d'angles. Cet accroissement de la valeur des angles de valence entraîne des augmentations d'énergie et traduit l'existence de tensions au sein du (222).

Angles	(B)	(A)
C-N-C	110,06°	110,70°
N-C-C	114,82	115,39
C-O-C	111,39	112,36
O-C-C	110,26	110,95

Entourage des cations

L'entourage du rubidium et du césium est le même que celui du potassium. Le polyèdre de coordination, défini par les huit hétéroatomes du ligand (222) est intermédiaire entre le prisme trigonal dont les faces triangulaires sont surmontées par deux atomes d'azote et l'antiprisme trigonal également surmonté par deux atomes d'azote. La symétrie du polyèdre est D_3 dans tous les cas, cependant les variations du volume de la cavité du (222) se répercutent sur le polyèdre, notamment les deux grandeurs traduisant le mouvement de torsion du (222) autour de l'axe ternaire $N \cdots N$ (Moras, Metz & Weiss, 1973). L'angle de torsion α entre les faces triangulaires du prisme trigonal est égal à 14,86° pour le rubidium et 15,34° pour le césium. La distance d entre ces faces est respectivement égale à 2,82 et 2,87 Å.

L'accroissement des longueurs de liaison métal-hétéroatomes n'est pas en rapport avec l'augmentation du rayon ionique des cations métalliques. Pour le rubidium, les distances Rb-N et Rb-O, respectivement égales à 3,002 (5) et 2,897 (2) Å, sont légèrement inférieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes d'azote ou d'oxygène et du rayon ionique du métal (3,03 et 2,93 Å) selon Ahrens (1952). Les distances sont comparables à celles observées dans d'autres composés de même nature par Bright & Truter (1970),

Grigor'eva, Margolis, Shokhor & Tselinskii 1969). Pour le césium, ces distances sont égales à 3,034 (4) et 2,966 (2) Å d'une part, 3,23 et 3,13 Å de l'autre. Elles sont également inférieures aux distances observées dans d'autres composés (McAdam & Speakman, 1971).

Interactions cation-anion

Le (222) substitue intégralement la première couche de solvatation des métaux alcalins et les entoure d'une coquille hydrophobe. Les distances métal-anion (> 6 Å) montrent qu'il y a rupture totale de la paire ionique. En effet, la possibilité d'existence de sites de coordination supplémentaires a été mise en évidence dans les cryptates de métaux alcalino-terreux où le métal est coordonné à des molécules d'eau ou aux anions à travers les faces du ligand (Metz, Moras & Weiss, 1971). L'absence d'interactions autres qu'avec les hétéroatomes du ligand est probablement due au faible pouvoir polarisant des cations étudiés.

Relation entre structures et stabilités

Pour le cryptate de rubidium, l'analyse des valeurs des distances interatomiques, des angles de valence et des angles dièdres indique l'absence presque complète de tensions dans le ligand (222). La comparaison avec le cryptate de potassium montre que pour ces deux complexes, les angles de torsion des liaisons C-C sont situés de part et d'autre de leur valeur d'énergie minimale: la valeur moyenne est de 54° pour le cryptate de potassium et de 67° pour celui de rubidium. L'écart à la valeur d'énergie minimale est légèrement supérieur pour le complexe du rubidium. Par contre, l'accroissement de la valeur des angles de torsion des liaisons N-C (valeur moyenne -74°) provoque une légère augmentation d'énergie du système et contribue à diminuer la stabilité du complexe au rubidium. En ce qui concerne les longueurs de liaison Rb-N et Rb-O, l'écart entre les valeurs observées et les valeurs théoriques correspondant à une interaction maximum est à la limite de la signification étant donné la précision des rayons ioniques; il indiquerait cependant l'apparition de légères forces de répulsion.

L'ensemble de ces résultats montre que le ligand peut s'adapter à la dimension de l'ion Rb^+ sans que cela entraîne une diminution de stabilité de l'ensemble

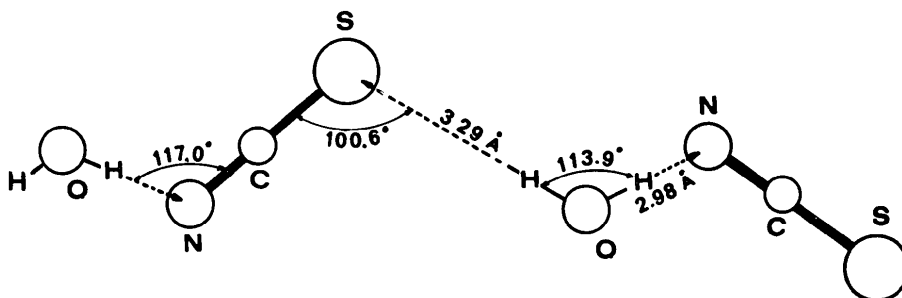


Fig. 3. Liaisons hydrogène SCN^- , H_2O . Les valeurs indiquées sont celles du cryptate de rubidium. Pour les autres valeurs, voir Tableau 6.

par l'apparition de contraintes importantes. Il ressort de la comparaison des structures cristallines que la stabilité des deux complexes de potassium et de rubidium doit être très voisine; cependant le cryptate de potassium est celui qui présente le moins de tensions et le meilleur accord avec un modèle théorique de liaisons électrostatiques; il doit donc être plus stable. Ceci est en accord avec les mesures de constantes de formation dans l'eau (Lehn & Sauvage, 1971).

Dans le cas du césium, l'analyse des différentes grandeurs montre que le (222) est le siège de tensions non négligeables. L'écart des angles de torsion par rapport à leur valeur d'énergie minimale augmente nettement pour les liaisons C-C et N-C. L'augmentation systématique et très significative de la valeur des angles de liaison indique également l'existence de tensions. Ces

résultats traduisent le fait que le (222) atteint sa limite supérieure de déformation dans le cryptate de césium. D'autre part, les longueurs des liaisons Cs-N et Cs-O s'éloignent nettement de leur valeur optimale dans un modèle électrostatique. La diminution de longueur doit entraîner l'apparition de forces de répulsion qui contribuent également à affaiblir le complexe. En fait, il s'instaure un équilibre entre les forces de répulsion et les déformations du ligand.

Ces résultats montrent l'importance du rapport rayon ionique - rayon de la cavité pour la détermination de la stabilité au sein d'une même famille de cations. La formation du cryptate de césium en dépit du rapport peu favorable peut s'expliquer par la grande polarisabilité de ce cation.

Tableau 6. *Contacts interioniques et de van der Waals intermoléculaires (distances inférieures à 3,8 Å)*

Les atomes de la deuxième molécule indépendante sont marqués d'un astérisque.

Le premier atome est dans la position xyz des Tableaux 2 et 3. Le second se trouve dans la position équivalente indiquée par le premier chiffre du symbole position, les trois autres correspondent aux translations, en unités relatives selon les axes a, b, c . Codification des positions équivalentes:

(1)	x	y	z	(3)	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}
(2)	\bar{x}	y	$\frac{1}{2}-z$	(4)	x	\bar{y}	$\frac{1}{2}+z$

	Position	(A)	(B)
S...C(20)	1/000	3,77	3,72
S...C*(20)	2/100	3,80	3,75
C...C(9)	3/000	3,54	3,53
C...C*(3)	2/110	3,65	3,61
C...C(8)	3/000	3,67	3,72
C...C*(20)	2/100	3,72	3,68
C...C(3)	1/010	3,80	3,80
N...C(9)	3/000	3,54	3,54
N...C*(3)	2/110	3,55	3,53
N...C*(2)	2/110	3,73	3,69
N...C(20)	4/011	3,77	3,80
N...C*(9)	1/010	3,77	3,80
H ₂ O...N	4/010	2,98	2,98
H ₂ O...S	1/000	3,29	3,29
H ₂ O...C*(20)	3/111	3,52	3,55
H ₂ O...C*(19)	3/111	3,59	3,62
H ₂ O...C*(9)	4/000	3,60	3,61
H ₂ O...C(3)	1/010	3,66	3,60
H ₂ O...C(9)	2/010	3,68	3,73
H ₂ O...C*(3)	2/110	3,69	3,71
H ₂ O...C(2)	1/010	3,69	3,62
H ₂ O...C*(5)	2/110	3,71	3,67
C(5)...O(21)	4/001	3,79	3,77
C(6)...O(21)	4/001	3,31	3,28
C*(6)...O*(21)	4/001	3,33	3,29

Cohésion cristalline

Deux séries de liaisons assurent la cohésion cristalline; d'une part des interactions électrostatiques entre anions et cations complexes et d'autre part des contacts de van der Waals forts C---O entre O(21) et C(6) (Tableau 6). Les anions et les molécules d'eau forment des chaînes, les liaisons hydrogène permettant de relier les atomes entre eux (Fig. 3). L'ensemble de ces liaisons assure une grande stabilité à l'édifice cristallin et explique le point de fusion relativement élevé de ces composés.

Références

- AHRENS, L. H. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155-169.
- BRIGHT, D. & TRUTER, M. (1970). *J. Chem. Soc. (B)*, pp. 1544-1550.
- GRIGOR'EVA, N. V., MARGOLIS, N. V., SHOKHOR, N. I. & TSELINSKII, I. V. (1969). *Zh. Strukt. Khim.* **10**, (3), 559-562.
- HAMILTON, W. C. (1966), *Acta Cryst.* **18**, p. 502-510.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 502-510. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- LEHN, J. M. & SAUVAGE, J. P. (1971). *Chem. Commun.* pp. 440-441.
- MCADAM, A. & SPEAKMAN, J. C. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1997-1999.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1971), *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1816-1818.
- MORAS, D., METZ, B., HERCEG, M. & WEISS, R. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 551-555.
- MORAS, D., METZ, B. & WEISS, R. (1973). *B29*, 383-388.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.