

## Coordination des Cations Alcalino-Terreux dans leurs Complexes avec des Molécules Macrobicycliques. I. Structure Cristalline et Moléculaire du Cryptate de Calcium $C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot CaBr_2 \cdot 3H_2O$

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

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

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

The crystal structure of  $C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot CaBr_2 \cdot 3H_2O$  has been determined and refined by three-dimensional least-squares techniques based on 1718 intensities measured on a *PAILRED* automatic diffractometer. The crystals are orthorhombic, space group  $P2_12_12_1$ , with  $a = 19.200$  (5),  $b = 14.518$  (4),  $c = 9.511$  (2) Å and  $Z = 4$ . The final  $R$  value for 1718 reflexions is 0.050. The  $Ca^{2+}$  ion is bonded to the six oxygen and two nitrogen atoms of the macrobicyclic ligand and one water molecule which form an approximate tricapped trigonal prism. The calcium-bromine distances are greater than 5 Å indicating that there is no interaction between the metal ion and the anions. The values of the torsion angles indicate that the cavity of the macrobicyclic ligand approaches its minimal size.

Dans les cryptates, un ou plusieurs ions métalliques sont engagés dans la cavité moléculaire d'un système macrobicyclique (Dietrich, Lehn & Sauvage, 1969; Cheney, Lehn, Sauvage & Stubbs, 1972). Afin de pouvoir étudier la coordination des ions métalliques dans ces composés, ainsi que les principaux facteurs responsables de la stabilité de ces complexes et de la sélectivité que manifestent ces coordinats bicycliques vis-à-vis de divers ions métalliques, nous avons effectué une étude structurale d'une série de complexes avec des cations monovalents (alcalins,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ) et bivalents (alcalino-terreux,  $Pb^{2+}$ ) (Moras, Metz & Weiss, 1973; Moras & Weiss, 1973; Metz, Moras & Weiss, 1973a). Ce mémoire rend compte des résultats obtenus dans l'étude du complexe de calcium avec le coordinat bicyclique  $C_{18}H_{36}N_2O_6$ , noté (222) (Fig. 1).

### Partie expérimentale

Le cryptate a été obtenu en dissolvant en quantités équimoléculaires du bromure de calcium et du (222) dans un mélange de méthanol et d'acétate d'éthyle. Les cristaux obtenus se présentent sous forme de petits parallélépipèdes transparents, stables à l'air.

Le groupe d'espace et les paramètres de la maille ont été déterminés à l'aide de clichés obtenus sur chambre de précession. Les cristaux appartiennent au système orthorhombique; le groupe spatial est  $P2_12_12_1$  et les données cristallographiques sont:

$$\begin{array}{ll} a = 19,200 \text{ (5) \AA} & V = 2651 \text{ \AA}^3 \\ b = 14,518 \text{ (4)} & M = 630,4 \\ c = 9,511 \text{ (2)} & Z = 4 \end{array}$$

La densité calculée est de 1,58.

Les intensités diffractées, ont été mesurées à l'aide

d'un diffractomètre automatique Pailred à la longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre. Les conditions de l'enregistrement ont été les mêmes que celles utilisées dans le cas du (222) (Metz, Moras & Weiss, 1973b). Le cristal utilisé pour l'enregistrement a été taillé en forme de cylindre de 0,475 mm de long et 0,275 mm de diamètre et scellé dans un capillaire en verre de Lindemann. L'axe de ce cylindre était confondu avec l'axe [001]. Cet axe a été aligné avec l'axe  $\omega$  de l'appareil. Au cours de l'enregistrement, la valeur du demi-angle de balayage a varié entre 1,2 et 2,1° en fonction de l'angle d'équinclinaison et de l'angle d'élévation du compteur.

Sur un total de 4390 réflexions de l'espace  $hkl$  et  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ , 1718 réflexions indépendantes non nulles répondant au critère  $[I_M + \tau^2(F_1 + F_2)]^{1/2} / [I_M - \tau(F_1 + F_2)] \leq \frac{1}{3}$  ont été conservées. La facteur  $\tau$  définit le rapport du temps de comptage de la réflexion ( $I_M$ ) sur le temps de comptage du fond continu ( $F_1 + F_2$ ). Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et des effets de l'absorption à l'aide du programme *GNABS* (Burnham, 1966). Le coefficient d'absorption linéaire est égal à 24,5  $cm^{-1}$  pour le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre. Les valeurs des facteurs correctifs de l'absorption  $A^*$  sont comprises entre 1,69 et 1,77.

### Détermination de la structure

La méthode de calcul des facteurs de diffusion, les programmes et le schéma de pondération utilisés ont déjà été décrits (Metz & Weiss, 1973). Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour les atomes de brome et de calcium en utilisant les valeurs tabulées par Cromer (1965). La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les pics dûs à l'atome de calcium et aux atomes du (222) ont été localisés sur des sections de la fonction densité électronique. Un affinement par moindres carrés portant sur les para-

\* Laboratoire de Cristallographie associé au CNRS (ERA no. 8).

mètres atomiques et thermiques isotropes a fait passer le facteur  $R = \sum |\Delta F| / \sum |F_o|$  à la valeur 0,12 (0,38 pour les deux atomes de brome). Sur une deuxième fonction de la densité électronique, trois pics correspondant à des atomes non placés ont été attribués à trois molécules d'eau.

Tous les atomes d'hydrogène du (222) ont été repérés sur des sections de la fonction différence. La différence de hauteur entre un pic dû à un atome d'hydrogène et le fond avoisinant a toujours été supérieur à  $0,25 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ . Le facteur d'agitation thermique isotrope de chaque atome d'hydrogène  $B(H)$  a été déduit de celui du carbone auquel il est lié  $B(C)$  par la relation  $B(H) = B(C) + 1,5$ . Un nouvel affinement a porté sur les paramètres atomiques et thermiques isotropes des atomes du (222), anisotropes des autres, la contribution des atomes d'hydrogène étant introduite. Les

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives, facteurs d'agitation thermique isotrope et facteurs d'agitation thermique anisotrope* ( $\times 10^5$ )

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> ou <i>B<sub>c<sub>i</sub></sub></i>
Br(1)	0,09706 (6)	0,09229 (9)	0,22837 (13)	3,7
Br(2)	0,20698 (8)	0,28799 (10)	-0,13478 (15)	5,1
Ca	0,35443 (9)	0,23146 (12)	0,28964 (21)	1,8
H <sub>2</sub> O(1)	0,25355 (35)	0,18495 (52)	0,15362 (73)	3,0
H <sub>2</sub> O(2)	0,07875 (46)	0,30973 (65)	0,10159 (10)	5,8
H <sub>2</sub> O(3)	0,04273 (50)	0,44398 (63)	0,31786 (96)	5,5
N(1)	0,4097 (4)	0,0659 (5)	0,2152 (9)	2,7 (2)
C(2)	0,4860 (5)	0,0750 (8)	0,1970 (12)	3,4 (2)
C(3)	0,5176 (6)	0,1304 (8)	0,3149 (13)	4,0 (2)
O(4)	0,4838 (3)	0,2184 (5)	0,3180 (7)	2,9 (1)
C(5)	0,5119 (6)	0,2783 (8)	0,4236 (13)	3,9 (2)
C(6)	0,4674 (6)	0,2752 (9)	0,5535 (13)	4,2 (2)
O(7)	0,3971 (3)	0,3041 (5)	0,5141 (7)	3,0 (1)
C(8)	0,3860 (5)	0,4001 (8)	0,5432 (12)	3,5 (2)
C(9)	0,3106 (5)	0,4200 (8)	0,5033 (12)	3,5 (2)
N(10)	0,2963 (4)	0,3969 (5)	0,3554 (8)	2,3 (1)
C(11)	0,2210 (5)	0,3829 (7)	0,3316 (12)	3,2 (2)
C(12)	0,1926 (5)	0,3072 (7)	0,4211 (12)	3,1 (2)
O(13)	0,2458 (3)	0,2374 (4)	0,4361 (7)	2,7 (1)
C(14)	0,2266 (5)	0,1622 (8)	0,5268 (12)	3,4 (2)
C(15)	0,2926 (6)	0,1253 (7)	0,5787 (12)	3,6 (2)
O(16)	0,3397 (3)	0,1044 (5)	0,4625 (7)	2,7 (1)
C(17)	0,3270 (5)	0,0186 (8)	0,3981 (12)	3,3 (2)
C(18)	0,3919 (6)	-0,0058 (8)	0,3196 (13)	4,1 (2)
C(19)	0,3753 (6)	0,0428 (9)	0,0793 (14)	4,3 (3)
C(20)	0,3864 (6)	0,1167 (8)	-0,0310 (14)	4,3 (3)
O(21)	0,3891 (3)	0,2058 (5)	0,0356 (8)	3,2 (1)
C(22)	0,4091 (5)	0,2812 (7)	-0,0551 (12)	3,2 (2)
C(23)	0,4460 (6)	0,3487 (8)	0,0348 (13)	3,7 (2)
O(24)	0,4029 (3)	0,3707 (4)	0,1586 (7)	2,8 (1)
C(25)	0,3475 (6)	0,4353 (7)	0,1218 (12)	3,5 (2)
C(26)	0,3223 (5)	0,4716 (7)	0,2603 (12)	3,2 (2)

Tableau 2. *Distances dans le cation complexe* (Å)

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Ca-H <sub>2</sub> O(1)	2,425 (7)	Ca-N(10)	2,722 (7)
Ca-N(1)	2,720 (8)	Ca-O(13)	2,509 (7)
Ca-O(4)	2,507 (6)	Ca-O(16)	2,487 (7)
Ca-O(7)	2,518 (7)	Ca-O(21)	2,533 (7)
		Ca-O(24)	2,551 (7)
H <sub>2</sub> O(1)···O(13)	2,797 (9)	N(1)-C(2)	1,482 (13)
H <sub>2</sub> O(1)···O(21)	2,851 (9)	C(2)-C(3)	1,507 (16)
H <sub>2</sub> O(1)···N(1)	3,510 (10)	C(3)-O(4)	1,433 (14)
H <sub>2</sub> O(1)···O(16)	3,569 (9)	O(4)-C(5)	1,435 (14)
H <sub>2</sub> O(1)···N(10)	3,719 (11)	C(5)-C(6)	1,504 (17)
H <sub>2</sub> O(1)···O(24)	3,937 (9)	C(6)-O(7)	1,463 (14)
N(1)···O(4)	2,807 (10)	O(7)-C(8)	1,437 (13)
N(1)···O(16)	2,766 (11)	C(8)-C(9)	1,525 (15)
N(1)···O(21)	2,682 (11)	C(9)-N(10)	1,472 (14)
N(10)···O(7)	2,800 (10)	N(10)-C(11)	1,477 (13)
N(10)···O(13)	2,626 (10)	C(11)-C(12)	1,493 (15)
N(10)···O(24)	2,800 (10)	C(12)-O(13)	1,445 (12)
N(1)···N(10)	5,441 (11)	O(13)-C(14)	1,439 (13)
O(4)···O(7)	2,793 (9)	C(14)-C(15)	1,462 (16)
O(4)···O(13)	4,714 (9)	C(15)-O(16)	1,459 (13)
O(4)···O(16)	3,505 (9)	O(16)-C(17)	1,409 (13)
O(4)···O(21)	3,248 (10)	C(17)-C(18)	1,496 (16)
O(4)···O(24)	3,099 (9)	C(18)-N(1)	1,480 (15)
O(7)···O(13)	3,150 (10)	N(1)-C(19)	1,489 (15)
O(7)···O(16)	3,140 (9)	C(19)-C(20)	1,516 (18)
O(7)···O(21)	4,771 (10)	C(20)-O(21)	1,442 (14)
O(7)···O(24)	3,518 (9)	O(21)-C(22)	1,445 (13)
O(13)···O(16)	2,653 (9)	C(22)-C(23)	1,483 (16)
O(13)···O(21)	4,722 (9)	C(23)-O(24)	1,474 (14)
O(13)···O(24)	4,451 (10)	O(24)-C(25)	1,461 (13)
O(16)···O(21)	4,442 (10)	C(25)-C(26)	1,499 (16)
O(16)···O(24)	4,977 (10)	C(26)-N(10)	1,497 (13)
O(21)···O(24)	2,677 (10)		

valeurs des facteurs  $R$  et  $R_w = |\sum w \Delta F^2 / \sum w F_o^2|^{1/2}$  sont passées à 0,050 et 0,064; 5 réflexions ne répondant pas au critère  $|\Delta F| < 7\sigma(F_o)$  ont été éliminées; les valeurs de  $R$  et  $R_w$  sont alors de 0,049 et 0,059 respectivement. Le facteur  $p$  a été pris égal à 0,05, afin que la pondération réponde aux critères de Cruickshank (1965).

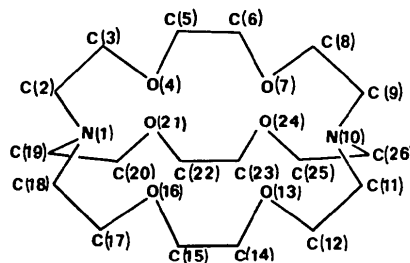


Fig. 1. Représentation schématique du (222) et nomenclature utilisée.

Tableau 1 (suite)

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Br(1)	228 (3)	499 (7)	991 (17)	-24 (4)	50 (6)	-39 (9)
Br(2)	450 (5)	605 (9)	960 (19)	98 (6)	-77 (8)	161 (10)
Ca	118 (4)	239 (9)	442 (22)	-13 (5)	-16 (9)	2 (12)
H <sub>2</sub> O(1)	156 (20)	521 (47)	688 (89)	-55 (25)	-90 (38)	8 (53)
H <sub>2</sub> O(2)	361 (33)	695 (65)	1770 (152)	161 (36)	-59 (59)	-94 (83)
H <sub>2</sub> O(3)	453 (36)	590 (58)	1356 (139)	84 (39)	-113 (57)	-40 (73)

Tableau 3. Angles de valence (°)

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

N(1)—C(2)—C(3)	111,0 (6)	H <sub>2</sub> O(1)—Ca—N(1)	85,8 (2)
C(2)—C(3)—O(4)	108,0 (5)	H <sub>2</sub> O(1)—Ca—O(4)	145,9 (2)
C(3)—O(4)—C(5)	112,6 (7)	H <sub>2</sub> O(1)—Ca—O(7)	145,9 (2)
O(4)—C(5)—C(6)	110,0 (6)	H <sub>2</sub> O(1)—Ca—N(10)	92,3 (2)
C(5)—C(6)—O(7)	107,8 (6)	H <sub>2</sub> O(1)—Ca—O(13)	69,0 (2)
C(6)—O(7)—C(8)	111,4 (7)	H <sub>2</sub> O(1)—Ca—O(16)	93,2 (2)
O(7)—C(8)—C(9)	106,0 (5)	H <sub>2</sub> O(1)—Ca—O(21)	70,2 (2)
C(8)—C(9)—N(10)	111,8 (6)	H <sub>2</sub> O(1)—Ca—O(24)	104,6 (2)
C(9)—N(10)—C(11)	111,9 (6)	N(1)—Ca—O(4)	64,8 (2)
C(9)—N(10)—C(26)	110,5 (6)	N(1)—Ca—O(7)	117,6 (2)
C(26)—N(10)—C(11)	109,5 (6)	N(1)—Ca—N(10)	177,9 (2)
N(10)—C(11)—C(12)	111,8 (5)	N(1)—Ca—O(13)	119,9 (2)
C(11)—C(12)—O(13)	108,3 (5)	N(1)—Ca—O(16)	64,0 (2)
C(12)—O(13)—C(14)	114,2 (6)	N(1)—Ca—O(21)	61,3 (2)
O(13)—C(14)—C(15)	104,9 (5)	N(1)—Ca—O(24)	115,5 (2)
C(14)—C(15)—O(16)	110,9 (5)	N(10)—Ca—O(4)	116,6 (2)
C(15)—O(16)—C(17)	114,0 (6)	N(10)—Ca—O(7)	64,4 (2)
O(16)—C(17)—C(18)	106,4 (6)	N(10)—Ca—O(13)	60,1 (2)
C(17)—C(18)—N(1)	111,0 (6)	N(10)—Ca—O(16)	117,1 (2)
C(18)—N(1)—C(19)	108,7 (7)	N(10)—Ca—O(21)	117,2 (2)
C(18)—N(1)—C(2)	111,6 (6)	N(10)—Ca—O(24)	64,1 (2)
C(2)—N(1)—C(19)	110,9 (7)	O(4)—Ca—O(7)	67,5 (2)
N(1)—C(19)—C(20)	112,3 (6)	O(4)—Ca—O(13)	140,0 (2)
C(19)—C(20)—O(21)	109,6 (6)	O(4)—Ca—O(16)	89,1 (2)
C(20)—O(21)—C(22)	115,2 (7)	O(4)—Ca—O(21)	80,2 (2)
O(21)—C(22)—C(23)	106,4 (6)	O(4)—Ca—O(24)	75,5 (2)
C(22)—C(23)—O(24)	109,6 (5)	O(7)—Ca—O(13)	77,6 (2)
C(23)—O(24)—C(25)	110,9 (6)	O(7)—Ca—O(16)	77,7 (2)
O(24)—C(25)—C(26)	104,5 (5)	O(7)—Ca—O(21)	141,6 (2)
C(25)—C(26)—N(10)	112,6 (5)	O(7)—Ca—O(24)	87,9 (2)
		O(13)—Ca—O(16)	64,1 (2)
		O(13)—Ca—O(21)	138,9 (2)
		O(13)—Ca—O(24)	123,2 (2)
		O(16)—Ca—O(21)	123,4 (2)
		O(16)—Ca—O(24)	162,2 (2)
		O(21)—Ca—O(24)	63,5 (2)

La structure absolue du cryptate (222) CaBr<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O a été déterminée en comparant les valeurs des facteurs  $R_w$  des deux solutions énantiomorphes ( $xyz$ ) et ( $xy\bar{z}$ ). La valeur  $R_w(xyz)$  de 0,064 permet de rejeter l'hypothèse incorrecte ( $R_w(xy\bar{z}) = 0,073$  (test de Hamilton, 1965).

Les déplacements sur les paramètres atomiques au cours du dernier cycle d'affinement sont tous inférieurs au centième de l'écart-type correspondant. Les résidus sur la dernière fonction différence sont tous inférieurs à 0,5 e Å<sup>-3</sup>. Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique sont groupées dans le Tableau 1. L'estimation des écarts-type sur les différents paramètres indiquée entre parenthèses a été faite à partir des éléments diagonaux de l'inverse de la matrice de moindres carrés. Les coefficients  $B_{eq}$  sont les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents calculés à partir des  $\beta_{ij}$ . Les distances dans le cation complexe sont données dans le Tableau 2, les angles de valence dans le Tableau 3 et les angles dièdres dans le Tableau 4.

## Description de la structure et discussion

## Cation complexe

Il est représenté sur la Fig. 2. L'atome de calcium est dans la cavité du (222). Mais contrairement à ce qui a été observé dans le cas des cryptates d'ions alcalins (Metz, Moras & Weiss, 1971), le (222) ne remplace plus totalement la couche de solvation du cation alcalino-terreux. L'ion Ca<sup>2+</sup> est entouré par les huit hétéroatomes du (222) et une molécule d'eau notée H<sub>2</sub>O(1). Cette molécule d'eau se trouve sur la face O(13), O(16), O(21), O(24). Un examen des valeurs des angles dièdres, des longueurs de liaison et des distances entre atomes d'oxygène montre que le cation complexe possède une symétrie proche de la symétrie ponctuelle C<sub>2</sub>, l'axe binaire passant par le milieu de la liaison C(5)—C(6), l'ion Ca<sup>2+</sup> et la molécule H<sub>2</sub>O(1).

L'atome de calcium a la coordination 9. Ce nombre de coordination a déjà été observé dans certains phosphates, silicates et carbonates de calcium (Dickens & Bowen, 1971). Le polyèdre de coordination du calcium est un prisme trigonal déformé dont les deux faces triangulaires et une face latérale sont surmontées par une

Tableau 4. Angles dièdres (°)

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

A	B	C	D	A	B	C	D
N(1)—C(2)—C(3)—O(4)	—57	O(16)—C(17)—C(18)—N(1)	—58				
O(4)—C(5)—C(6)—O(7)	—59	N(1)—C(19)—C(20)—O(21)	—33				
O(7)—C(8)—C(9)—N(10)	—57	O(21)—C(22)—C(23)—O(24)	—52				
N(10)—C(11)—C(12)—O(13)	—34	O(24)—C(25)—C(26)—N(10)	—59				
O(13)—C(14)—C(15)—O(16)	—53						
C(2)—N(1)—C(18)—C(17)	147	C(3)—O(4)—C(5)—C(6)	—97				
C(2)—N(1)—C(19)—C(20)	—61	C(5)—O(4)—C(3)—C(2)	—178				
C(18)—N(1)—C(2)—C(3)	—79	C(6)—O(7)—C(8)—C(9)	—178				
C(18)—N(1)—C(19)—C(20)	176	C(8)—O(7)—C(6)—C(5)	—96				
C(19)—N(1)—C(2)—C(3)	159	C(12)—O(13)—C(14)—C(15)	—155				
C(19)—N(1)—C(18)—C(17)	—90	C(14)—O(13)—C(12)—C(11)	177				
C(9)—N(10)—C(11)—C(12)	—59	C(15)—O(16)—C(17)—C(18)	—161				
C(9)—N(10)—C(26)—C(25)	147	C(17)—O(16)—C(15)—C(14)	—82				
C(11)—N(10)—C(9)—C(8)	159	C(20)—O(21)—C(22)—C(23)	—149				
C(11)—N(10)—C(26)—C(25)	—90	C(22)—O(21)—C(20)—C(19)	172				
C(26)—N(10)—C(9)—C(8)	—79	C(23)—O(24)—C(25)—C(26)	—164				
C(26)—N(10)—C(11)—C(12)	178	C(25)—O(24)—C(23)—C(22)	—78				

autre position de coordination. Les deux faces triangulaires ne sont pas tout à fait parallèles, la distance moyenne  $d$  qui les sépare est de 2,3 Å.

#### Liaisons $\text{Ca}^{2+}$ -hétéroatomes

Les longueurs des liaisons  $\text{Ca}^{2+}$ -atomes d'oxygène du (222) valent en moyenne 2,52 Å et la liaison  $\text{Ca}-\text{H}_2\text{O}(1)$  est de 2,42 Å. Ces distances sont comparables à celles observées dans d'autres complexes où le calcium présente la coordinence 9; les valeurs sont comprises en général entre 2,35 et 2,65 Å avec une moyenne de l'ordre de 2,50 Å (Dickens & Bowen, 1971; Bugg & Cook, 1972). Les longueurs des liaisons  $\text{Ca}^{2+}-\text{N}$  sont égales à 2,720 (8) et 2,722 (7) Å. Ces distances sont nettement plus longues que celles citées dans la littérature qui sont de l'ordre de 2,58 Å (Braibanti, Manotti-Lanfredi, Pellinghelli & Tiripicchio, 1971). Si nous faisons la somme des rayons de van der Waals de l'azote ou de l'oxygène avec le rayon ionique du calcium corrigé de l'influence de la coordination (Ahrens, 1952; Pauling, 1960), nous constatons que les valeurs observées sont un peu plus grandes que les valeurs calculées ( $\text{Ca}^{2+}-\text{O}_{\text{calc}}$ : 2,45 Å et  $\text{Ca}^{2+}-\text{N}_{\text{calc}}$ : 2,55 Å). Ces liaisons sont donc essentiellement de nature électro-

statique, mais les interactions ion-dipôle sont affaiblies, car le (222) n'a plus assez de souplesse pour s'adapter à la petite taille du cation alcalino-terreux.

#### Conformation du (222)

Le (222) présente la conformation *endo-endo*. La distance entre les deux atomes d'azote est de 5,44 Å; rappelons qu'elle vaut 6,87 Å dans le (222) libre. Dans les cryptates des ions monovalents, le (222) admet la symétrie  $D_3$  ou  $C_2$ , ceci étant une conséquence de la complexation (Metz, Moras & Weiss, 1971). Dans le cryptate de calcium la présence de la molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}(1)$  perturbe la symétrisation du (222); néanmoins celui-ci possède une symétrie ponctuelle  $C_2$  approchée.

Dans ce composé, la conformation du (222) diffère de celle trouvée jusqu'à présent dans les autres cryptates étudiés:

- d'une part, les angles de torsion des liaisons C-C sur chaque chaîne gardent le même signe, alors que dans les autres cryptates il y a toujours sur chaque chaîne alternance des signes,
- d'autre part, pour chaque atome d'oxygène, l'angle de torsion d'une des liaisons O-C est proche de  $180^\circ$ , celui de l'autre avoisinant  $109^\circ$ , alors que dans les

Tableau 5. Principaux contacts de van der Waals (Å)

Les coordonnées du 2e atome se déduisent de celles du Tableau 1 par une opération de symétrie du groupe (1er chiffre) et par une translation en unités relatives selon les axes  $a, b, c$  (3 autres chiffres). Codification des positions équivalentes:

	1) $x, y, z$	2) $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$	3) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$	4) $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$		
Br(1)···H <sub>2</sub> O(1)	1/000	3,37	Br(2)····H <sub>2</sub> O(1)	1/000	3,25	
Br(1)···H <sub>2</sub> O(2)	1/000	3,40	Br(2)····H <sub>2</sub> O(2)	1/000	3,34	
Br(1)···H <sub>2</sub> O(3)	4/0 $\bar{1}$ 0	3,47	Br(2)····C(26)	2/0 $\bar{1}$ $\bar{1}$	3,67	
Br(1)···C(6)	3/ $\bar{1}$ 01	3,77	Br(2)····C(14)	1/00 $\bar{1}$	3,72	
Br(1)···C(20)	2/000	3,81	Br(2)····C(22)	1/000	3,95	
Br(1)···C(17)	2/00 $\bar{1}$	3,82	Br(2)····C(15)	1/00 $\bar{1}$	3,96	
Br(1)···C(14)	1/000	3,91	H <sub>2</sub> O(1)···C(19)	1/000	3,20	
Br(1)···C(19)	2/000	3,91	H <sub>2</sub> O(1)···C(20)	1/000	3,25	
Br(1)···C(23)	3/ $\bar{1}$ 00	3,92	H <sub>2</sub> O(1)···C(8)	1/000	3,31	
C(14)···C(19)	2/000	3,60	H <sub>2</sub> O(1)···C(9)	1/000	3,39	
C(6)···C(22)	1/001	3,89	H <sub>2</sub> O(2)···H <sub>2</sub> O(3)	1/000	2,92	
C(3)···C(25)	4/1 $\bar{1}$ 0	3,88	H <sub>2</sub> O(2)···C(22)	3/ $\bar{1}$ 00	3,54	
C(9)···C(25)	2/010	3,86	H <sub>2</sub> O(3)···C(11)	1/000	3,54	
C(9)···C(26)	2/010	3,87				

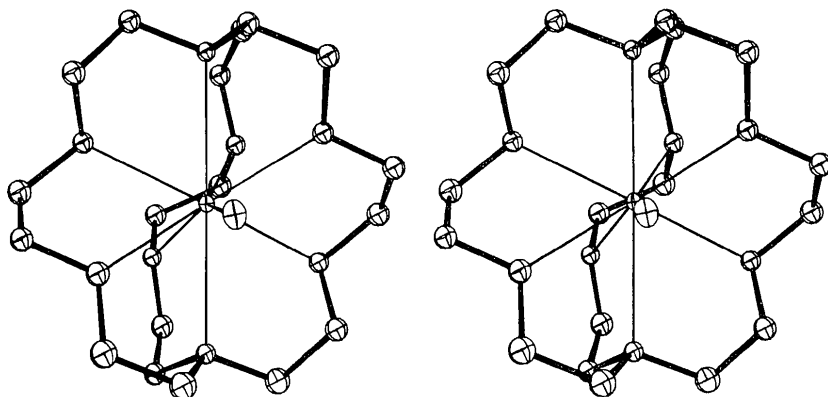


Fig. 2. Cation complexe (vue stéréoscopique).

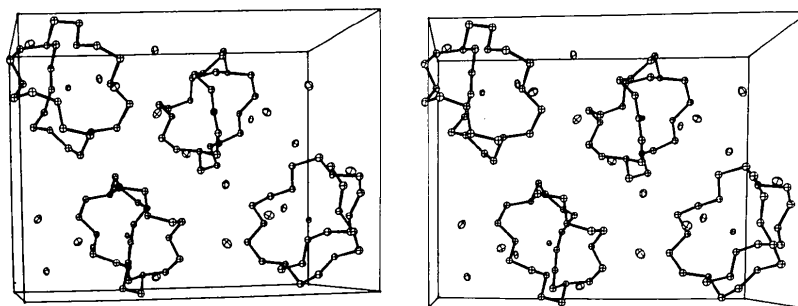


Fig. 3. Répartition des différents motifs dans la maille cristalline (vue stéréoscopique).

autres cryptates, les angles de torsion des deux liaisons C–O et O–C correspondent à des conformations du type *anti*.

La présence de formes croisées dans le (222) (voir Tableau 4) montre que cette conformation est très tendue. Cette conformation est liée à la dimension de la cavité du (222), qui est une des plus petites observées jusqu'à présent, comme l'indiquent les distances N(1)–N(10) et *d*. La distance *d* a été définie lors de la description du cation complexe.

#### Interactions avec les anions et le solvant

La structure cristalline et moléculaire du (222)  $\text{CaBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  montre qu'à l'état solide il n'y a aucune interaction entre le cation métallique et les anions bromures. Les distances calcium–brome sont égales à 5,00 et 5,37 Å, ce qui indique que la rupture de la paire ionique est totale. Cependant, avec un anion de taille plus petite, les interactions cation–anion sont certainement possibles. La molécule d'eau qui participe à l'entourage du cation bivalent prouve qu'il existe des possibilités d'interactions à travers les faces du (222). Ces interactions sont dues au pouvoir polarisant plus élevé du cation alcalino-terreux par rapport aux cations alcalins.

#### Cohésion cristalline

La répartition des différents motifs dans la maille est représentée sur la Fig. 3. La cohésion cristalline est assurée par des attractions électrostatiques entre les cations complexes et les anions bromures, par des contacts de van der Waals et des liaisons hydrogène. Les deux molécules d'eau de cristallisation se placent dans les lacunes qui subsistent entre les cations complexes très volumineux. Les deux anions sont en contact avec la molécule  $\text{H}_2\text{O}(1)$ ; les distances  $\text{H}_2\text{O}(1)$ –Br(2) et  $\text{H}_2\text{O}(1)$ –Br(1) sont égales à 3,25 et 3,37 Å respective-

ment et l'angle Br(1)– $\text{H}_2\text{O}(1)$ –Br(2) vaut 97°. Ces valeurs indiquent l'existence de liaisons hydrogène faibles. La molécule  $\text{H}_2\text{O}(2)$  donne également des liaisons hydrogène faibles avec les deux anions bromures; les distances valent 3,34 et 3,40 Å et l'angle Br(1)– $\text{H}_2\text{O}(2)$ –Br(2) vaut 94°. Les principaux contacts sont indiqués dans le Tableau 5.

#### Références

- AHRENS, L. H. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155–169.
- BRAIBANTI, A., MANOTTI-LANFREDI, A. M., PELLINGHELLI, M. A. & TIRIPICCHIO, A. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2448–2452.
- BUGG, C. E. & COOK, W. J. (1972). *Chem. Commun.* pp. 727–729.
- BURNHAM, C. W. (1966). *Amer. Min.* **51**, 159–167.
- CHENEY, J., LEHN, J. M., SAUVAGE, J. P. & STUBBS, M. E. (1972). *Chem. Commun.* pp. 1100–1101.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography* p. 114. Oxford: Pergamon Press.
- DICKENS, B. & BOWEN, J. S. (1971). *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **75A**, 27–32.
- DIETRICH, B., LEHN, J. M. & SAUVAGE, J. P. (1969). *Tetrahedron Let.*, pp. 2889–2892.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1971). *Chem. Commun.* pp. 444–445.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1973a). *Acta Cryst.* **B29**, 1382–1387, 1388–1393.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1973b). *Tetrahedron*, A paraître.
- METZ, B. & WEISS, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1088–1093.
- MORAS, D., METZ, B. & WEISS, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 382–388, 388–396.
- MORAS, D. & WEISS, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 396–399, 400–403, 1059–1063.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3e ed. p. 538. Ithaca; Cornell Univ. Press.