

Coordination des Cations Alcalino-Terreux dans leurs Complexes avec des Molécules Macrocycliques. II. Structure Cristalline et Moléculaire du Cryptate de Baryum $C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot Ba(SCN)_2 \cdot H_2O$

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 molecular structure of the barium cryptate $C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot Ba(SCN)_2 \cdot H_2O$ has been determined by an X-ray structure analysis. This cryptate crystallizes in the space group $Pbca$ with $a = 37.728$ (11), $b = 19.525$ (5), $c = 15.303$ (3) Å and 16 molecules per cell. The structure has been refined to an R value of 0.080 using 5835 independent intensities measured by counter methods. The alkaline-earth cation is located in the cavity of the ligand; it is bonded to the eight hetero-atoms, the water molecule and through the nitrogen atom to one thiocyanate anion. As in the other cryptates of bivalent cations so far studied, the ligand does not remove the barium hydration sphere and does not avoid cation-anion interactions. The two crystallographically independent complex cations $[(222)Ba(SCN)H_2O]^+$ are linked together by a hydrogen-bond system which involves the non-bonded anions.

Partie expérimentale

Le cryptate de baryum a été obtenu en dissolvant en quantités équimoléculaires du thiocyanate de baryum et du (222) dans un mélange méthanol-butanol. Le complexe a cristallisé à partir de cette solution au bout de quelques jours sous forme de petits parallélépipèdes translucides, stables à l'air. Ce produit a été caractérisé par analyse élémentaire du carbone, de l'azote et de l'hydrogène. Les pourcentages trouvés sont en accord avec la formule brute $Ba(SCN)_2 \cdot C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot H_2O$. La masse molaire est égale à 666,1.

Le groupe spatial et les paramètres de la maille ont été déterminés à l'aide de clichés de diffraction des rayons X effectués sur chambre de précession. Le complexe cristallise dans le système orthorhombique. Les extinctions systématiques relevées sont compatibles avec le groupe d'espace $Pbca$. Les données cristallographiques sont les suivantes:

$$\begin{array}{ll} a = 37,728 \text{ (11) \AA} & V = 11273 \text{ \AA}^3 \\ b = 19,525 \text{ (5)} & Z = 16 \\ c = 15,303 \text{ (3)} & D_c = 1,545. \end{array}$$

La densité expérimentale D_m a été mesurée par pycnométrie dans le xylène; elle est égale à $1,57 \pm 0,03$.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique Picker, à la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène ($\lambda_{MoK\alpha} = 0,7107$ Å) en utilisant la technique de balayage $\theta/2\theta$. La matrice d'orienta-

tion et les valeurs des paramètres de la maille avec leurs écarts-type ont été calculées à partir d'un affinement par moindres carrés sur les angles 2θ , ω et χ de 12 réflexions indépendantes centrées par le diffractomètre.

Le diffractomètre était équipé d'un monochromateur à lame de quartz, afin d'éviter les recouvrements des pics de diffraction. L'angle de vue était de $1,3^\circ$ et l'angle de balayage a été pris égal à $0,85^\circ$. La vitesse de balayage en 2θ était de 2° par minute. Le fond continu étant très faible, même autour des réflexions intenses, il n'a pas été mesuré directement. Il a été supposé constant dans trois domaines choisis en fonction de l'angle 2θ . Dans chaque domaine, sa valeur a été obtenue en faisant la moyenne du nombre d'impulsions compté sur les positions des extinctions systématiques du groupe d'espace. Les autres conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites lors de l'étude du cryptate $KI \cdot C_{18}H_{36}N_2O_6$ (Moras, Metz & Weiss, 1973). Le cristal utilisé pour l'enregistrement des intensités avait la forme d'un parallélépipède rectangle de dimensions $0,25 \times 0,25 \times 0,35$ mm. L'axe d'allongement de ce cristal coïncidait avec la direction [001], les deux autres directions cristallographiques étant orientées suivant les diagonales de la base. Il était scellé dans un capillaire en verre de Lindemann. Trois taches de référence ont été mesurées toutes les 20 réflexions. Elles ont permis de contrôler le déroulement correct de l'enregistrement et de déterminer, en

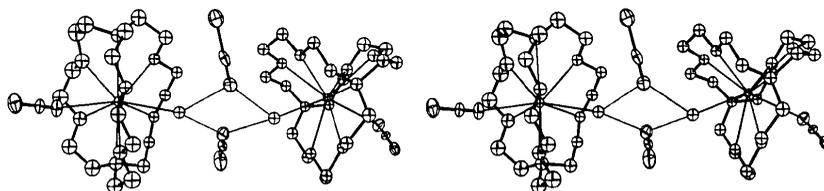


Fig. 1. Les deux molécules de l'unité asymétrique (vue stéréoscopique).

calculant l'écart-type relatif sur leur intensité, le coefficient de stabilité des mesures s , qui est égal à 0,02.

Sur les 12932 réflexions indépendantes mesurées avec un angle $2\theta_{\max} < 50^\circ$, 5835 réflexions non nulles et répondant au critère $[I_M + \tau^2(F_1 + F_2)]^{1/2}/[I_M - \tau(F_1 + F_2)] < 0,33$ ont été retenues (τ est le rapport du temps de comptage de l'intensité I_M sur le temps de comptage des fonds F_1 et F_2). Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les corrections d'absorption ont été négligées après une vérification expérimentale de ses effets; la valeur du coefficient d'absorption linéaire μ vaut $16,3 \text{ cm}^{-1}$.

Détermination et affinement de la structure

Tous les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 360/65. Les facteurs de diffusion des atomes, calculés avec les valeurs tabulées par Moore (1963), ont été

utilisés pour le calcul des facteurs de structure. Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour le baryum et le soufre avec les valeurs de Cromer (1965). Les affinements par moindres carrés ont été effectués au moyen du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966). L'expression minimisée est $\sum w(F_o - F_c)^2$. Le schéma de pondération utilisée est celui décrit par Corfield, Doedens & Ibers (1967). Les tracés de molécules ont été effectués à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965).

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les coordonnées atomiques des deux atomes de baryum présents dans l'unité asymétrique ont été trouvées après examen de sections de la fonction de Patterson. Un calcul de la fonction densité électronique effectué avec les signes déterminés par la contribution de ces deux atomes a fait apparaître les pics de tous les autres atomes. Un affinement par moindres

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

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	X	Y	Z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ba	6195 (0)	10157 (2)	28104 (3)	46 (1)	186 (2)	260 (3)	-3 (1)	-9 (1)	28 (2)
Ba'	-19097 (0)	8523 (2)	29868 (3)	43 (1)	180 (2)	389 (3)	-3 (1)	5 (1)	-20 (2)
S(a)	-7814 (11)	-4618 (22)	7292 (31)	129 (4)	505 (17)	969 (32)	22 (7)	49 (10)	-55 (20)
S'(a)	-6362 (13)	26699 (32)	48491 (45)	132 (5)	1009 (32)	1791 (55)	-53 (10)	-43 (13)	965 (37)
S(b)	16741 (8)	23656 (19)	43966 (26)	87 (3)	406 (14)	754 (24)	0 (5)	30 (7)	-173 (15)
S'(b)	-28979 (10)	-11316 (21)	30569 (32)	118 (4)	366 (13)	1197 (36)	-56 (6)	-46 (10)	87 (19)
C(a)	-6827 (28)	-3694 (52)	17926 (89)	79 (11)	254 (41)	897 (94)	32 (17)	133 (26)	115 (51)
C'(a)	-6292 (29)	19748 (67)	43161 (86)	66 (10)	416 (51)	586 (76)	-27 (19)	-57 (24)	-65 (50)
C(b)	14602 (28)	17448 (56)	39380 (69)	68 (10)	363 (44)	309 (59)	8 (17)	-19 (20)	38 (42)
C'(b)	-27137 (28)	-4017 (63)	31262 (86)	51 (9)	358 (45)	673 (81)	-21 (17)	19 (23)	-13 (50)
N(a)	-6126 (27)	-3160 (52)	24961 (78)	106 (11)	366 (40)	744 (70)	18 (17)	-3 (23)	285 (45)
N'(a)	-6389 (27)	14766 (56)	39157 (78)	104 (11)	409 (43)	829 (82)	-15 (18)	15 (25)	1 (50)
N(b)	13054 (27)	13058 (56)	35992 (71)	110 (11)	423 (48)	640 (70)	-25 (18)	-45 (23)	21 (47)
N'(b)	-25696 (27)	1285 (59)	31819 (80)	74 (10)	425 (45)	1076 (90)	17 (17)	8 (24)	-105 (53)
H ₂ O	-597 (20)	5339 (43)	34153 (52)	77 (7)	435 (33)	482 (48)	-23 (13)	15 (15)	45 (32)
H ₂ O'	-11820 (20)	5614 (41)	32737 (56)	65 (7)	305 (28)	751 (57)	-10 (11)	28 (16)	-63 (32)

	X	Y	Z	B (Å)		X	Y	Z	B (Å)
N(1)	8033 (25)	-4463 (50)	24297 (65)	4,7 (2)	N'(1)	-19527 (30)	13786 (61)	48256 (76)	7,0 (3)
C(2)	4769 (33)	-7694 (65)	20981 (80)	5,2 (3)	C'(2)	-16279 (39)	18283 (78)	49530 (102)	7,4 (4)
C(3)	3167 (32)	-4005 (65)	13253 (86)	5,4 (3)	C'(3)	-15741 (35)	23458 (67)	42540 (91)	6,2 (3)
O(4)	2231 (19)	2743 (37)	16194 (47)	4,2 (2)	O'(4)	-15064 (20)	19842 (39)	34509 (50)	4,6 (2)
C(5)	309 (32)	6473 (61)	9811 (82)	5,2 (3)	C'(5)	-13755 (33)	24295 (69)	27866 (84)	5,5 (3)
C(6)	-1583 (31)	12264 (65)	13954 (86)	5,3 (3)	C'(6)	-12252 (32)	20118 (65)	20783 (84)	5,2 (3)
O(7)	1017 (19)	16766 (38)	17781 (47)	4,3 (1)	O'(7)	-15000 (21)	15972 (41)	17074 (52)	5,2 (2)
C(8)	-686 (32)	22726 (63)	21790 (82)	5,4 (3)	C'(8)	-13563 (39)	11360 (76)	10848 (104)	7,4 (4)
C(9)	2329 (33)	27603 (65)	24314 (86)	5,3 (3)	C'(9)	-16784 (46)	8582 (84)	5639 (114)	9,1 (5)
N(10)	4713 (22)	24790 (48)	30946 (59)	4,2 (2)	N'(10)	-19011 (28)	4032 (56)	11169 (71)	6,3 (3)
C(11)	8228 (33)	28124 (63)	30209 (82)	5,3 (3)	C'(11)	-22820 (45)	4716 (87)	8260 (115)	9,1 (5)
C(12)	10094 (34)	27091 (69)	21834 (87)	6,0 (3)	C'(12)	-24293 (52)	11478 (97)	9782 (127)	11,1 (6)
O(13)	9766 (21)	20225 (43)	19179 (56)	5,8 (2)	O'(13)	-23806 (27)	13941 (54)	18087 (67)	8,3 (3)
C(14)	11658 (42)	18131 (82)	11290 (109)	8,4 (4)	C'(14)	-25441 (50)	20280 (99)	20508 (118)	10,4 (5)
C(15)	13723 (40)	12275 (80)	13223 (108)	8,0 (4)	C'(15)	-26847 (50)	19518 (97)	28910 (119)	10,2 (5)
O(16)	11419 (21)	6727 (43)	15643 (56)	5,8 (2)	O'(16)	-24280 (25)	18201 (50)	35251 (65)	7,4 (2)
C(17)	13431 (32)	956 (67)	18016 (86)	5,4 (3)	C'(17)	-25454 (45)	16884 (87)	43735 (113)	9,4 (5)
C(18)	10929 (34)	-5157 (69)	17877 (89)	5,8 (3)	C'(18)	-22603 (48)	17720 (97)	50145 (129)	10,1 (5)
C(19)	9115 (34)	-7678 (69)	32554 (89)	5,9 (3)	C'(19)	-19317 (45)	7623 (87)	54089 (113)	9,0 (4)
C(20)	6871 (32)	-5882 (67)	40109 (89)	5,6 (3)	C'(20)	-17113 (46)	2324 (87)	51501 (121)	9,5 (5)
O(21)	7254 (19)	1313 (38)	41904 (50)	4,3 (2)	O'(21)	-18389 (22)	-675 (45)	43674 (57)	6,4 (2)
C(22)	5569 (31)	3305 (63)	49888 (87)	5,2 (3)	C'(22)	-16763 (41)	-6962 (76)	40948 (104)	7,6 (4)
C(23)	6219 (33)	10582 (67)	51610 (91)	5,7 (3)	C'(23)	-18227 (39)	-9734 (74)	33100 (97)	7,0 (4)
O(24)	4679 (20)	14695 (38)	44929 (50)	4,4 (2)	O'(24)	-17686 (21)	-5206 (44)	26169 (54)	5,6 (2)
C(25)	4936 (35)	21996 (69)	46707 (89)	6,0 (3)	C'(25)	-19033 (40)	-7402 (80)	18014 (101)	7,3 (4)
C(26)	3148 (33)	25849 (69)	39501 (89)	6,1 (3)	C'(26)	-17907 (43)	-2830 (78)	10880 (108)	8,3 (4)

carrés portant sur les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope de tous les atomes, puis sur les facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes autres que ceux des deux coordinats organiques a fait passer les valeurs R et R_w de 0,183 et 0,217 à 0,070 et 0,079 respectivement. La contribution de tous les atomes d'hydrogène a été introduite en cours d'affinement. Les coordonnées atomiques de ces atomes ont été trouvées sur des sections de la fonction différence. Le facteur d'agitation thermique isotrope $B(H)$ affecté à chacun de ces atomes a été déduit de celui du carbone auquel il est lié, $B(C)$, par la relation $B(H) = B(C) + 2$. Les paramètres atomiques des atomes d'hydrogène n'ont pas été affinés.

Les valeurs R et R_w données plus haut ont été obtenues en ne considérant que les réflexions telles que $\Delta F < 5\sigma(F_o)$, soit 5652 réflexions. Pour l'ensemble des réflexions ces valeurs sont de 0,080 et 0,088 respectivement. La facteur p a été ajusté en cours d'affinement

afin que le pondération réponde aux critères de Cruickshank (1965).

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope et isotrope sont données dans le Tableau 1. Les écarts-type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses. Les coefficients B_{eq} sont les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents calculés à partir des β_{ij} .

Description et discussion de la structure

L'unité asymétrique contient deux unités formulaires $(222)\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. S'il est nécessaire de distinguer ces deux unités formulaires, les symboles chimiques des atomes de la deuxième seront affectés du signe '. Le contenu de l'unité asymétrique est représenté sur la Fig. 1. Ce composé est constitué de cations complexes $[(222)\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$ et d'anions $(\text{SCN})^-$.

Tableau 2. Distances intramoléculaires (Å)

	(222)	(222)'		(222)	(222)'
Ba—N(b)	2,911 (10)	2,879 (10)	H ₂ O—N(a)	3,014 (12)	2,891 (13)
Ba—N(1)	2,995 (9)	3,002 (11)	H ₂ O—N'(a)	2,958 (11)	2,994 (12)
Ba—N(10)	2,944 (9)	2,992 (11)	N(1)···N(10)	5,935 (14)	5,990 (16)
Ba—O(4)	2,767 (7)	2,776 (7)	N(1)···O(4)	2,883 (12)	2,943 (14)
Ba—O(7)	2,824 (7)	2,886 (8)	N(1)···O(16)	2,857 (13)	2,814 (15)
Ba—O(13)	2,747 (8)	2,742 (10)	N(1)···O(21)	2,936 (12)	2,941 (15)
Ba—O(16)	2,823 (8)	2,842 (9)	N(1)···H ₂ O	4,067 (13)	4,079 (14)
Ba—O(21)	2,757 (7)	2,787 (8)	N(1)···N(b)	4,301 (14)	4,207 (14)
Ba—O(24)	2,782 (7)	2,791 (8)	N(10)···O(7)	2,908 (11)	2,923 (13)
Ba—H ₂ O	2,883 (7)	2,838 (7)	N(10)···O(13)	2,770 (12)	2,852 (15)
S(a)—C(a)	1,679 (14)	1,584 (14)	N(10)···O(24)	2,909 (12)	2,962 (13)
C(a)—N(a)	1,114 (17)	1,150 (17)	N(10)···H ₂ O	4,322 (14)	4,284 (14)
S(b)—C(b)	1,616 (11)	1,589 (12)	N(10)···N(b)	3,968 (14)	4,078 (15)
C(b)—N(b)	1,160 (15)	1,172 (16)	O(4)···O(7)	2,787 (10)	2,773 (11)
S(a)—N(a)	2,792 (12)	2,733 (13)	O(4)···O(13)	4,466 (11)	4,304 (13)
S(b)—N(b)	2,776 (11)	2,761 (12)	O(4)···O(16)	3,554 (11)	3,494 (12)
N(1)—C(2)	1,474 (16)	1,520 (19)	O(4)···O(21)	4,376 (10)	4,426 (13)
N(1)—C(18)	1,476 (16)	1,421 (22)	O(4)···O(24)	5,063 (11)	5,150 (12)
N(1)—C(19)	1,469 (16)	1,500 (21)	O(4)···H ₂ O	2,991 (10)	3,048 (10)
C(2)—C(3)	1,511 (18)	1,485 (20)	O(4)···N(b)	5,469 (13)	5,421 (12)
C(2)—O(4)	1,437 (14)	1,440 (15)	O(7)···O(13)	3,376 (11)	3,350 (12)
C(3)—O(4)	1,437 (14)	1,440 (15)	O(7)···O(16)	4,399 (10)	4,493 (14)
O(4)—C(5)	1,418 (14)	1,426 (15)	O(7)···O(21)	5,317 (11)	5,364 (13)
C(5)—C(6)	1,480 (17)	1,470 (18)	O(7)···O(24)	4,397 (11)	4,479 (13)
C(6)—O(7)	1,442 (14)	1,433 (14)	O(7)···H ₂ O	3,410 (11)	3,358 (11)
O(7)—C(8)	1,464 (14)	1,419 (17)	O(7)···N(b)	5,377 (12)	5,440 (13)
C(8)—C(9)	1,533 (17)	1,551 (23)	O(13)···O(16)	2,762 (11)	2,761 (14)
N(10)—C(9)	1,463 (15)	1,487 (20)	O(13)···O(21)	5,160 (12)	5,259 (13)
N(10)—C(11)	1,482 (15)	1,510 (20)	O(13)···O(24)	4,514 (11)	4,565 (14)
N(10)—C(26)	1,451 (16)	1,400 (19)	O(13)···H ₂ O	5,384 (11)	5,303 (12)
C(11)—C(12)	1,476 (18)	1,451 (25)	O(13)···N(b)	3,181 (14)	3,321 (13)
C(12)—O(13)	1,406 (15)	1,371 (22)	O(16)···O(21)	4,443 (12)	4,493 (14)
O(13)—C(14)	1,461 (18)	1,432 (21)	O(16)···O(24)	5,383 (11)	5,386 (13)
C(14)—C(15)	1,415 (22)	1,399 (26)	O(16)···H ₂ O	5,353 (11)	5,318 (14)
C(15)—O(16)	1,438 (17)	1,395 (21)	O(16)···N(b)	3,407 (12)	3,387 (14)
O(16)—C(17)	1,406 (15)	1,396 (20)	O(21)···O(24)	2,826 (10)	2,834 (14)
C(17)—C(18)	1,522 (18)	1,465 (25)	O(21)···H ₂ O	3,287 (10)	3,233 (11)
C(19)—C(20)	1,475 (19)	1,385 (24)	O(21)···N(b)	3,296 (13)	3,322 (14)
C(20)—O(21)	1,439 (15)	1,418 (20)	O(24)···H ₂ O	3,166 (11)	3,220 (11)
O(21)—C(22)	1,431 (15)	1,434 (17)	O(24)···N(b)	3,458 (12)	3,389 (13)
C(22)—C(23)	1,466 (18)	1,428 (21)	H ₂ O···N(b)	5,374 (14)	5,305 (13)
C(23)—O(24)	1,424 (15)	1,396 (17)			
O(24)—C(25)	1,454 (15)	1,414 (17)			
C(25)—C(26)	1,496 (19)	1,475 (22)			

Tableau 3. Angles de valence (°)

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	(222)	(222)'		(222)	(222)'
C(2)—N(1)—C(18)	110,5 (8)	108,7 (1,0)	O(4)—Ba—O(7)	59,8 (2)	58,6 (2)
C(2)—N(1)—C(19)	110,2 (8)	110,1 (1,0)	O(4)—Ba—O(13)	108,2 (2)	102,5 (3)
C(18)—N(1)—C(19)	109,1 (8)	110,8 (1,1)	O(4)—Ba—O(16)	78,9 (2)	76,9 (3)
N(1)—C(2)—C(3)	113,5 (7)	114,2 (8)	O(4)—Ba—O(21)	104,8 (2)	105,4 (3)
C(2)—C(3)—O(4)	106,9 (6)	107,8 (8)	O(4)—Ba—O(24)	131,7 (2)	135,4 (3)
C(3)—O(4)—C(5)	112,4 (8)	111,8 (8)	O(4)—Ba—H ₂ O	63,9 (2)	65,7 (2)
O(4)—C(5)—C(6)	110,1 (7)	108,7 (7)	O(4)—Ba—N(b)	148,8 (3)	146,9 (3)
C(5)—C(6)—O(7)	108,1 (6)	109,0 (7)	O(4)—Ba—N(1)	59,9 (3)	61,1 (3)
C(6)—O(7)—C(8)	110,9 (8)	110,4 (9)	O(4)—Ba—N(10)	120,1 (3)	118,2 (3)
O(7)—C(8)—C(9)	105,9 (6)	105,5 (8)	O(7)—Ba—O(13)	74,6 (2)	73,0 (3)
C(8)—C(9)—N(10)	113,4 (7)	111,0 (8)	O(7)—Ba—O(16)	102,3 (2)	103,3 (3)
C(9)—N(10)—C(11)	109,4 (8)	108,5 (1,0)	O(7)—Ba—O(21)	144,2 (2)	141,9 (3)
C(9)—N(10)—C(26)	108,8 (8)	112,6 (1,0)	O(7)—Ba—O(24)	103,3 (2)	104,2 (2)
C(11)—N(10)—C(26)	111,7 (8)	110,9 (1,0)	O(7)—Ba—H ₂ O	73,3 (2)	71,8 (2)
N(10)—C(11)—C(12)	115,6 (7)	113,4 (1,0)	O(7)—Ba—N(b)	139,3 (3)	141,4 (3)
C(11)—C(12)—O(13)	109,8 (7)	114,6 (1,0)	O(7)—Ba—N(1)	119,1 (3)	119,5 (3)
C(12)—O(13)—C(14)	117,5 (9)	119,0 (1,3)	O(7)—Ba—N(10)	60,5 (2)	59,6 (3)
O(13)—C(14)—C(15)	108,8 (8)	108,0 (1,0)	O(13)—Ba—O(16)	59,4 (3)	59,2 (3)
C(14)—C(15)—O(16)	109,2 (8)	113,3 (1,0)	O(13)—Ba—O(21)	139,3 (3)	144,0 (3)
C(15)—O(16)—C(17)	110,1 (9)	117,4 (1,2)	O(13)—Ba—O(24)	109,4 (2)	111,2 (3)
O(16)—C(17)—C(18)	106,8 (7)	111,6 (1,0)	O(13)—Ba—H ₂ O	146,0 (3)	143,7 (3)
C(17)—C(18)—N(1)	112,2 (7)	113,8 (1,0)	O(13)—Ba—N(b)	68,3 (3)	72,4 (3)
N(1)—C(19)—C(20)	114,4 (7)	117,4 (1,0)	O(13)—Ba—N(1)	118,1 (3)	116,7 (3)
C(19)—C(20)—O(21)	108,9 (7)	110,2 (9)	O(13)—Ba—N(10)	58,1 (3)	59,5 (3)
C(20)—O(21)—C(22)	112,5 (8)	117,0 (1,1)	O(16)—Ba—O(21)	105,5 (2)	105,9 (3)
O(21)—C(22)—C(23)	110,0 (7)	113,8 (8)	O(16)—Ba—O(24)	147,6 (2)	146,0 (3)
C(22)—C(23)—O(24)	110,4 (7)	110,0 (9)	O(16)—Ba—H ₂ O	139,5 (2)	138,9 (3)
C(23)—O(24)—C(25)	113,0 (8)	115,2 (1,0)	O(16)—Ba—N(b)	72,9 (3)	72,6 (3)
O(24)—C(25)—C(26)	108,9 (7)	111,5 (9)	O(16)—Ba—N(1)	58,7 (3)	57,5 (3)
C(25)—C(26)—N(10)	114,2 (7)	118,0 (9)	O(16)—Ba—N(10)	117,6 (3)	118,7 (3)
S(a)—C(a)—N(a)	178,8 (7)	176,8 (8)	O(21)—Ba—O(24)	61,3 (2)	61,0 (3)
S(b)—C(b)—N(b)	179,0 (7)	178,2 (8)	O(21)—Ba—H ₂ O	71,2 (2)	70,1 (3)
C(b)—N(b)—Ba	141,0 (5)	145,8 (5)	O(21)—Ba—N(b)	71,0 (3)	71,8 (3)
H ₂ O—N(a)—H ₂ O'	89,8 (8)	92,9 (8)	O(21)—Ba—N(1)	61,2 (3)	60,9 (3)
N(a)—H ₂ O—N'(a)	87,2 (9)	88,8 (9)	O(21)—Ba—N(10)	121,5 (3)	122,4 (3)
Ba—H ₂ O—N(a)	130,2 (5)	127,9 (6)	O(24)—Ba—H ₂ O	67,9 (2)	69,8 (3)
Ba—H ₂ O—N'(a)	122,5 (6)	138,3 (6)	O(24)—Ba—N(b)	74,7 (3)	73,4 (3)
N(1)—Ba—N(10)	176,3 (3)	176,1 (3)	O(24)—Ba—N(1)	122,1 (3)	121,9 (3)
			O(24)—Ba—N(10)	61,0 (3)	61,5 (3)
			H ₂ O—Ba—N(b)	136,1 (3)	136,2 (3)
			H ₂ O—Ba—N(1)	87,5 (3)	88,6 (3)
			H ₂ O—Ba—N(10)	95,7 (3)	94,5 (3)
			N(b)—Ba—N(1)	93,4 (3)	91,3 (3)
			N(b)—Ba—N(10)	85,3 (3)	88,0 (3)

Tableau 4. Angles dièdres (°)

Les écarts-type sont tous inférieurs au degré.

	(222)	(222)'		(222)	(222)'
C(3)—O(4)—C(5)—C(6)	161	—165	C(2)—N(1)—C(18)—C(17)	147	—135
C(5)—O(4)—C(3)—C(2)	—173	167	C(2)—N(1)—C(19)—C(20)	—73	78
C(6)—O(7)—C(8)—C(9)	—171	165	C(18)—N(1)—C(2)—C(3)	—68	74
C(8)—O(7)—C(6)—C(5)	178	174	C(18)—N(1)—C(19)—C(20)	165	—162
C(12)—O(13)—C(14)—C(15)	127	—137	C(19)—N(1)—C(2)—C(3)	171	—164
C(14)—O(13)—C(12)—C(11)	—176	174	C(19)—N(1)—C(18)—C(17)	—91	104
C(15)—O(16)—C(17)—C(18)	—164	162	C(9)—N(10)—C(11)—C(12)	—62	65
C(17)—O(16)—C(15)—C(14)	—177	175	C(9)—N(10)—C(26)—C(25)	168	—160
C(20)—O(21)—C(22)—C(23)	177	—179	C(11)—N(10)—C(9)—C(8)	155	—148
C(22)—O(21)—C(20)—C(19)	—171	169	C(11)—N(10)—C(26)—C(25)	—71	78
C(23)—O(24)—C(25)—C(26)	—178	172	C(26)—N(10)—C(9)—C(8)	—82	88
C(25)—O(24)—C(23)—C(22)	174	180	C(26)—N(10)—C(11)—C(12)	177	—170
N(1)—C(2)—C(3)—O(4)	—62	64	O(16)—C(17)—C(18)—N(1)	—62	54
O(4)—C(5)—C(6)—O(7)	62	—62	N(1)—C(19)—C(20)—O(21)	—65	65
O(7)—C(8)—C(9)—N(10)	—64	69	O(21)—C(22)—C(23)—O(24)	63	—62
N(10)—C(11)—C(12)—O(13)	—43	50	O(24)—C(25)—C(26)—N(10)	—61	62
O(13)—C(14)—C(15)—O(16)	63	—62			

Cation complexe

L'atome de baryum est logé à l'intérieur de la cavité du (222); il est directement entouré par les huit hétéroatomes de celui-ci, par une molécule d'eau qui se trouve sur la face O(4)–O(7)–O(21)–O(24) et par un anion noté SCN(*b*) qui se trouve sur la face O(13)–O(16)–O(21)–O(24). Comme dans le cas du cryptate de calcium (Metz, Moras & Weiss, 1973) le (222) ne protège pas totalement l'ion alcalino-terreux des interactions avec le solvant et les anions. La géométrie du polyèdre de coordination formé par les huit hétéroatomes du (222), la molécule d'eau et l'atome d'azote de l'anion SCN(*b*) est assez complexe. Elle est proche d'un prisme trigonal déformé, dont les faces triangulaires sont surmontées par les deux atomes d'azote du (222), la molécule d'eau et l'anion SCN(*b*) coiffant deux des faces latérales. Les deux faces triangulaires sont presque parallèles, la distance moyenne *d* qui les sépare vaut 2,78 Å. Les autres distances qui interviennent dans le polyèdre de coordination de l'atome de baryum sont indiquées dans le Tableau 2. L'atome de baryum a la coordinence 10. Cette coordinence a été trouvée dans d'autres sels complexes du baryum, notamment dans des phosphates, thiosulfates, peroxydes et vanadates (Zachariasen, 1948; Nardelli & Fava, 1962; Abrahams & Kalnajs, 1954; Susse & Buerger, 1970). Les angles de valence sont donnés dans le Tableau 3, les angles dièdres dans le Tableau 4.

Liaisons Ba²⁺–hétéroatomes

Les distances Ba²⁺–O sont comprises entre 2,742 (10) et 2,886 (8) Å avec une moyenne de 2,80 Å. Ces valeurs sont en accord avec celles qui ont été trouvées dans les composés cités plus haut et qui sont comprises entre 2,71 et 3,00 Å. La distance Ba²⁺–OH₂ vaut en moyenne 2,86 Å. Ces distances baryum–atomes d'oxygène ont des valeurs très voisines de celle calculée en faisant la somme du rayon de van der Waals de l'oxygène avec le rayon ionique du baryum corrigé des effets de la coordinence, soit 2,81 Å (Ahrens, 1952; Pauling, 1960).

Les distances Ba²⁺–N sont comprises entre 2,879 (10) et 3,002 (11) Å. Les liaisons Ba²⁺–atome d'azote des anions SCN(*b*) sont plus courtes que les liaisons Ba²⁺–atomes d'azote du (222). La moyenne de ces distances, qui est de 2,95 Å, est proche de la valeur obtenue en faisant la somme du rayon de van der Waals de l'azote avec le rayon ionique du baryum, soit 2,91 Å. Des distances Ba²⁺–N du même type ont été trouvées dans l'azoture de baryum, dans lequel le cation Ba²⁺ a la coordinence 9 (Walitzki & Krischner, 1970). Les liaisons ion métalique–hétéroatomes sont donc essentiellement de nature électrostatique.

Conformation du (222)

La géométrie des deux macrobicycles présents dans l'unité asymétrique a été comparée grâce à un programme de Rees & Weiss (1971). Un test en χ^2 permet de décider si les deux ligands sont significativement dif-

férents. Un seuil de probabilité de 0,01 a été retenu pour ce test. A ce seuil, les ligands (222) et (222)' sont significativement différents: $\chi^2_0 = 2049$ pour 72 degrés de liberté. Les écarts entre les positions des atomes des deux ligands varient entre 0,02 et 0,34 Å. La déformation du (222)' est attribuable à la dissymétrie des contraintes de l'empilement, les écarts observés n'ont probablement pas de signification chimique.

La conformation du (222) est du type *endo-endo*; les doublets libres des deux atomes d'azote sont presque colinéaires: l'angle N(1)–Ba²⁺–N(10) vaut 176° en moyenne. La distance N(1)–N(10) est égale à 5,96 Å. La conformation observée est voisine de celle décrite dans le cryptate de potassium (Moras, Metz & Weiss, 1973). Mais du fait de la présence sur deux des faces du (222) d'un anion et d'une molécule de solvant, il n'y a plus d'élément de symétrie. Par suite de la présence de ces deux groupes, les angles de torsion autour des liaisons C(11)–C(12), O(13)–C(14) et N(1)–C(18) ont des valeurs qui s'écartent significativement de 60 et 180°.

La molécule d'eau et les anions thiocyanates

La molécule d'eau est liée d'une part à l'ion Ba²⁺ et d'autre part aux deux atomes d'azote des anions thiocyanates libres notés SCN(*a*) par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, car la distance H₂O–N(*a*) vaut 2,96 Å et l'angle N(*a*)–H₂O–N(*a*') est égal à 88° en moyenne. La molécule d'eau a un entourage trigonal pyramidal. Le plan qui passe par les atomes Ba, N(*a*) et N(*a*') ne la contient pas; elle est à 0,74 Å de ce plan dans le premier motif et à 0,35 Å dans le motif'. Les angles Ba–H₂O–N(*a*) et Ba–H₂O–N(*a*') sont égaux à 130° en moyenne. Ce type d'entourage se rencontre fréquemment dans les hydrates de sels inorganiques (Hamilton, 1968).

Les anions SCN(*a*) sont à des distances comprises entre 5,12 et 5,45 Å des ions Ba²⁺. Il n'y a aucune interaction entre ces anions et les ions Ba²⁺. Chacun des

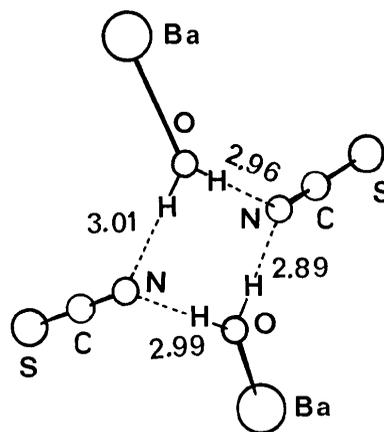


Fig. 2. Les ponts hydrogène entre les deux cations de l'unité asymétrique.

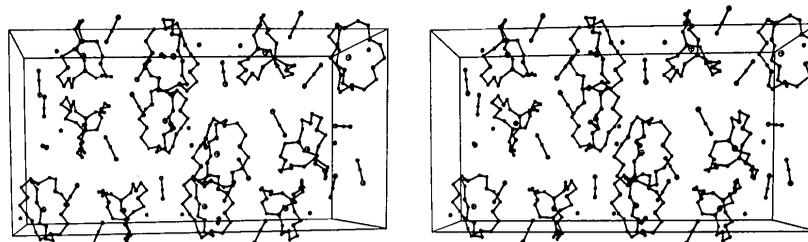


Fig. 3. Empilement cristallin (vue stéréoscopique).

anions $\text{SCN}(a)$ est lié par liaisons hydrogène aux deux molécules d'eau de l'unité asymétrique. Ainsi les deux cations complexes de l'unité asymétrique sont liés par l'intermédiaire des deux anions libres. Le motif dimère de l'unité asymétrique est représenté sur la Fig. 1 et le système de liaisons hydrogène est schématisé sur la Fig. 2. Les quatre anions thiocyanates de ce motif dimère ont la même géométrie, l'angle S-C-N vaut 178° et les distances S-C, C-N et S-N sont égales à 1,62, 1,15 et 2,76 Å en moyenne.

Cohésion cristalline

La cohésion dans la maille cristalline est assurée par des attractions électrostatiques entre les ions $[(222)\text{BaSCN}\cdot\text{H}_2\text{O}]^+$ et $(\text{SCN})^-$, des liaisons par 'pont hydrogène' et des contacts de van der Waals entre les différents motifs dimères. Ces contacts englobent des liaisons hydrogène entre les atomes de soufre des anions et de carbone des groupements méthyléniques:

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

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

- (1) x, y, z (2) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$ (3) $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ (4) $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$
 (5) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (6) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$ (7) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ (8) $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$

Contacts	Position	Distance
S(a)···C(5)	1/000	3,77
S'(a)···C(6)	7/000	3,67
S'(a)···C'(3)	1/000	3,71
S'(a)···C(26)	1/000	3,84
S(b)···C(14)	7/000	3,64
S(b)···C'(14)	8/000	3,75
S'(b)···C(17)	8/ $\bar{1}$ 00	3,74
C(a)···C(5)	1/000	3,57
C(a)···C(11)	3/0 $\bar{1}$ 0	3,60
C'(a)···C(20)	5/001	3,73
C'(a)···C(3)	1/000	3,64
C(b)···C(11)	1/000	3,48
C(b)···C(12)	1/000	3,69
C(b)···C'(22)	5/001	3,73
C'(b)···C'(23)	1/000	3,55
C'(b)···C(17)	8/ $\bar{1}$ 00	3,69
H ₂ O···C(6)	1/000	3,39
H ₂ O···C(22)	1/000	3,37
H ₂ O'···C'(22)	1/000	3,33
H ₂ O'···C'(6)	1/000	3,37

S(b)···C(14) vaut 3,64 Å et S(a')···C(6) vaut 3,67 Å. Les autres contacts sont rassemblés dans le Tableau 5. L'empilement des différents motifs dans la maille est représenté sur la Fig. 3.

Les cations K^+ et Ba^{2+} ont des rayons ioniques très voisins. Les conformations du (222) dans les deux cryptates de potassium et de baryum sont très voisines. Il suffit de comparer les valeurs des angles de torsion pour s'en convaincre. Cependant, le cryptate de baryum est nettement plus stable que le cryptate de potassium (Lehn & Sauvage, 1971). Cette différence de stabilité est due en grande partie à des effets de charge, le pouvoir polarisant du cation Ba^{2+} étant plus important que celui du cation K^+ .

Références

- ABRAHAMS, S. C. & KALNAJS, J. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 838-842
 AHRENS, L. H. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155-169.
 CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197-204
 CROMER, C. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*. p. 114. Oxford: Pergamon Press.
 HAMILTON, W. C. (1968). *Structural Chemistry and Molecular Biology*, edited by A. RICH & N. DAVIDSON, pp 466-483. San Francisco: Freeman.
 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.
 METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1377-1381.
 MOORE, F. H. (1963), *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.
 MORAS, D., METZ, B. & WEISS, R. (1973), *Acta Cryst.* **B29**, 383-388.
 NARDELLI, M. & FAVA, G. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 447-484.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3e éd. p. 538. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM 305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 REES, B. & WEISS, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 932-940.
 SUSSE, P. & BUERGER, M. J. (1970). *Z. Kristallogr.* **131**, 161-174.
 WALITZI, E. M. & KRISCHNER, H. (1970). *Z. Kristallogr.* **132**, 19-26.
 ZACHARIASEN, W. H. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 263-265.