

These orientations are such as to prevent clashes with iodide ions in the adjacent layers.

As may be seen from Fig. 2, the structure contains groups of four aromatic rings stacked with one pair exactly parallel to each other (benzyl groups) and the other two (pyridine rings) almost parallel to the first pair. The rings of the centrosymmetrically related pair of benzyl groups have a perpendicular separation of 3.43 Å and the closest approach between a benzyl group and a pyridine ring is 3.28 Å from N to C(11^{III}). The latter is rather small for a van der Waals separation and probably indicates difficulty in packing rather awkwardly shaped molecules. There is evidence for charge-transfer interaction between the iodide ion and the pyridylum ring in the close approaches I^I...C(2)=3.68 Å and I^{IV}...C(3)=3.82 Å and this will be discussed further in comparison with other quaternary bipyridylum salts in a later paper. The lack of I^I...N interaction and the close approach N...C(11) probably result from a compromise between charge-transfer and packing requirements.

We thank the Mond Division of Imperial Chemical Industries, Ltd. for a maintenance grant (to JHR) and for supplying the crystals, the Science Research Council for providing the linear diffractometer and computing facilities, and M. M. Harding, R. D. Diamand, J. H. Rayner and R. M. Williams for the use of their computer programmes.

References

- ARNDT, U. W. & PHILLIPS, D. C. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 807.
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
 BOON, W. R. (1964). *Outlook Agr.* **4**, 163.
 MACFARLANE, A. J. & WILLIAMS, R. J. P. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, p. 1517.
 RUSSELL, J. H. (1967). Thesis, Univ. of Nottingham. pp. 133-137.
 RUSSELL, J. H. & WALLWORK, S. C. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1691.

Acta Cryst. (1971). **B27**, 2476

Structure Cristalline du Composé d'Addition Iodure de Lithium, Triéthylènediamine LiI.3en

PAR H. GILLIER-PANDRAUD ET S. JAMET-DELCROIX

Laboratoire de Recherches de Chimie Systématique, Université Paris VI, 8, rue Cuvier, 75-Paris 5e, France

(Reçu le 4 janvier 1971, revu le 1 février 1971)

Crystals of LiI.3en are trigonal, space group $P\bar{3}1c$ with two formula units in the cell. The cell parameters are $a=9.13\pm 0.03$, $c=9.62\pm 0.03$ Å. Iodine has been located by interpretation of the Patterson function and carbon and nitrogen by three-dimensional difference-synthesis calculations. The structure has been refined by least-squares methods. The lithium and iodine ions occupy the centres of deformed octahedra of nitrogen atoms. The en group is present in *cis* conformation.

Introduction

Dans le cadre des études des complexes formés par les halogénures de lithium et l'éthylènediamine, nous avons précédemment étudié les structures des composés d'addition LiCl.2en (Jamet-Delcroix, 1967) et LiBr.2en. La détermination de la structure du composé LiI.3en fera l'objet de cet exposé.

Isbin & Kobe (1945) ont signalé l'existence de ce solvate, dont nous avons préparé les cristaux en dissolvant à chaud une mole d'iodure de lithium anhydre dans trois moles d'éthylènediamine. Les cristaux obtenus par refroidissement se présentent sous forme d'aiguilles cylindriques (0,6 mm de diamètre, 2,5 mm de longueur) très fragiles, hygroscopiques et efflorescentes. En plaçant des cristaux dans un capillaire plongeant dans un bain d'huile et en élevant la tempé-

rature, nous avons pu déterminer qu'ils se décomposent vers 45°C. Une analyse gravimétrique par la méthode de Volhard nous a permis de vérifier leur composition chimique. Toutes les manipulations ont été faites sous atmosphère anhydre dans 'une boîte à gants' car sel et solvant sont très hygroscopiques.

Etude cristallographique préliminaire

Les cristaux enrobés d'huile de vaseline ont été engagés dans des tubes capillaires en verre de Lindemann suivant leur direction d'allongement (c). Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg enregistrés par rotation autour de c et des diagrammes de précession relatifs au plan a^*c^* . Les paramètres de la maille hexagonale valent:

$$a = 9,13 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$c = 9,62 \pm 0,03$$

La valeur théorique de la densité ($D_c = 1,50 \text{ g.cm}^{-3}$) calculée pour deux unités formulaires ($\text{LiCl} \cdot 3\text{en}$) par maille est en accord avec la valeur expérimentale ($D_m = 1,52 \pm 0,03 \text{ g.cm}^{-3}$) obtenue par la méthode de flottaison.

Les intensités des faisceaux diffractés ont été enregistrées avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Les clichés de Weissenberg nous montrent la présence d'un axe ternaire, cependant la symétrie sénaire n'est pas loin d'être réalisée. Seuls les groupes $P3lc$ et $P\bar{3}lc$ satisfont aux conditions de symétrie et d'extinction systématique. En effet, les réflexions $h, h, 2\bar{h}, l$ sont absentes pour $l = 2n + 1$. De plus, il existe des extinctions approchées attribuables, comme nous le verrons, à la position particulière de l'iode, lorsque simultanément $l = 2n + 1$ et $(h-k) = 3n$. Les deux groupes spatiaux imposent alors respectivement à l'iode les coordonnées:

$$\text{Groupe } P3lc: 2(a) \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z$$

$$\text{Groupe } P\bar{3}lc: 2(c) \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$$

$$2(d) \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$$

Détermination de la structure

Nous avons enregistré les diagrammes de Weissenberg des plans réciproques $hk0$ à $hk8$ suivant la technique des films multiples. Les intensités des réflexions ont été mesurées au densitomètre 'Flying Spot' et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Des corrections d'absorption ont été effectuées suivant la méthode de Bond (1959) en assimilant le cristal à un cylindre de rayon $R = 0,3 \text{ mm}$; ces corrections d'absorption ne sont qu'approximatives mais, dans notre cas, ce sont les seules possibles, étant donné qu'au cours de nos enregistrements, nous avons été obligés d'utiliser une dizaine de cristaux en raison de leur fragilité et de leur température de décomposition relativement basse.

Pour déterminer cette structure, nous avons utilisé la méthode de l'atome lourd. L'étude a débuté par l'interprétation de la fonction de Patterson $P(u, v)$ calculée au moyen du photosommateur harmonique (von Eller, 1955) et donnée par la Fig. 1. On note la présence de pics extrêmement forts, de coordonnées $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$ et $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}$, qui confirment l'hypothèse formulée ci-dessus à savoir que les atomes d'iode se trouvent en position $2(a)$ du groupe $P3lc$ ou en position $2(c)$ ou $2(d)$ du groupe $P\bar{3}lc$. Les positions (c) et (d) étant équivalentes, puisque liées l'une à l'autre par une translation de $c/2$, nous avons choisi les positions (c) pour les atomes d'iode et effectué un calcul de facteurs de structure. Pour la localisation des molécules d'éthylènediamine, nous avons calculé des sections de série différence tridimensionnelle en ne tenant compte, pour le calcul des facteurs de structure, que de la contribution de l'iode. Le programme utilisé fut celui mis au point au

laboratoire par Nguyen Quy Dao pour IBM 1130. Les positions spéciales des atomes d'iode introduisent une pseudo-symétrie hexagonale si bien que les sections de série différence donnent les positions réelles des atomes de carbone et d'azote ainsi que leurs symétriques par rapport aux opérateurs supplémentaires du groupe $P6_3/mmc$. En envisageant successivement toutes les positions possibles pour les atomes de carbone et d'azote d'une même molécule d'éthylènediamine, et en calculant les distances C-C et C-N correspondantes, nous avons pu sélectionner les coordonnées qui ont donné lieu à un affinement convergent. A ce stade également, l'hypothèse du groupe spatial $P3lc$ a été définitivement éliminée. Un calcul de sections de densité électronique a, de son côté, confirmé le modèle de structure retenu. Les maxima relatifs aux atomes de carbone et d'azote apparaissent très nettement sur les sections de densité électronique effectuées dans les plans $z = 0,175$ et $z = 0,125$ que regroupe la Fig. 2.

La structure a été affinée par la méthode des moindres carrés sur ordinateur IBM 360-75 suivant le programme de Busing & Levy (1962). Après huit cycles de calcul, l'indice de fiabilité:

$$R = \frac{\sum |F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}}|}{\sum |F_{\text{obs}}|}$$

primitivement de 0,50 a déchu jusqu'à 0,17. Nous avons supposé dans tous ces calculs que le facteur d'agitation thermique de l'iode était isotrope, nos expériences et nos résultats n'étant pas assez précis pour considérer ce dernier comme anisotrope. Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées atomiques, les coefficients d'agitation thermique B et pour chaque grandeur l'écart-type correspondant.

Tableau 1. Les coordonnées atomiques, les coefficients d'agitation et leurs écarts-type, entre parenthèses

	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
I	0,333	0,666	0,250	2,3 (1)
C	0,292 (4)	0,146 (5)	0,173 (5)	3,6 (6)
N	0,443 (4)	0,144 (4)	0,123 (4)	4,5 (7)
Li	0,333	0,666	0,750	

Position du lithium

Etant donné que la maille contient deux atomes de lithium, ces derniers doivent se placer dans l'une des positions suivantes du groupe $P\bar{3}lc$:

$$\begin{aligned} 2(a) & 0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4} \\ 2(b) & 0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2} \\ 2(d) & \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4} \end{aligned}$$

Ces positions, en nombre très limité, ne comportent pas de paramètres. En raison de leur nombre d'électrons très réduit comparativement à l'iode, il nous a été impossible de localiser les atomes de lithium d'après les calculs de densité électronique. Nous nous sommes basés sur la valeur que peut adopter la liaison Li-N

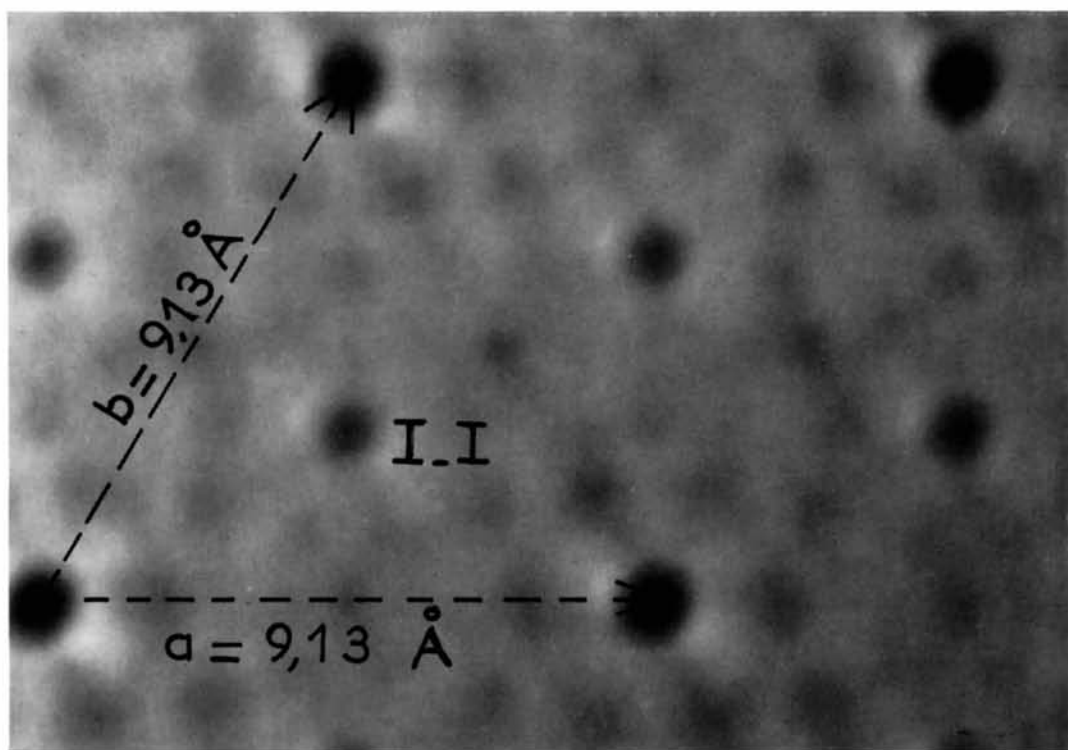


Fig. 1. Projection de la fonction de Patterson de LiI.3 en suivant l'axe c , calculée au moyen du photosommateur harmonique.

d'après les différents composés étudiés dans la littérature (West, 1934; de Boer, van Bolhuis, Olthof-Hazekamp & Vos, 1966) pour localiser la position du lithium. Cette liaison doit être voisine de 2,10 Å. Avec les positions

2(a) et 2(b) les distances obtenues sont de 3,76 Å tandis que le lithium placé en position 2(d) est entouré de six atomes d'azote à 2,26 Å. Seule subsiste donc cette dernière possibilité.

Précision des résultats

Dans le Tableau 1, nous pouvons remarquer les valeurs élevées des écarts-types sur la position des atomes légers. Ici, interviennent plusieurs facteurs que nous avons déjà énumérés tels que:

- pouvoir diffractant élevé de l'iode qui représente 40% du contenu électronique de la maille,
- corrections d'absorption approximatives,
- conditions expérimentales d'enregistrement des diagrammes particulièrement difficiles du fait de l'instabilité des cristaux.

Description de la structure

Les distances interatomiques sont indiquées dans le Tableau 2, et la projection de la structure sur le plan ab est donnée par la Fig. 3.

Tableau 2. Les distances interatomiques

	Distances (Å)	σ (Å)
Li(2)-N(1)	2,26	0,06
I(1)-Li(1)	4,81	
I(2)-N(1)	4,06	0,06
I(1)-C(2)	4,63	0,07

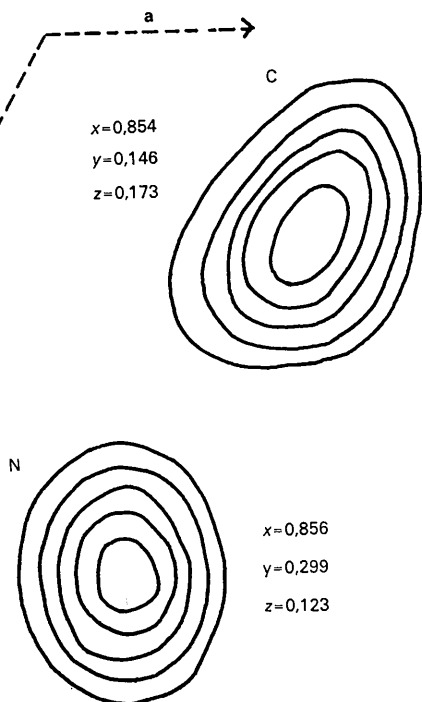


Fig. 2. Sections de densité électronique effectuées dans les plans $z=0,175$ et $z=0,125$ faisant apparaître respectivement les atomes de carbone et d'azote.

Coordination du lithium et distances Li-N, Li-I

L'ion métallique est entouré de six atomes d'azote à une distance de 2,26 Å répartis aux sommets d'un

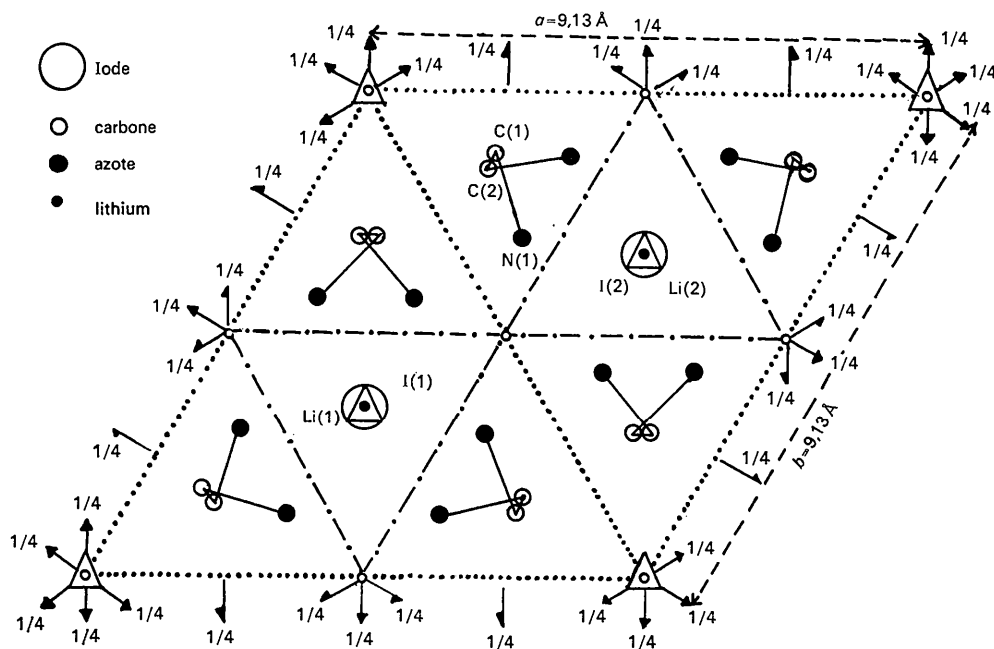


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan (ab) .

octaèdre légèrement aplati. La valeur de ces distances Li-N est un peu supérieure à celles trouvées dans les composés LiCl.2en (2,08 Å), LiBr.2en (2,08 Å), LiCl.2 C₅H₅N.H₂O (2,06 Å) (Durant, Piret & van Meerssche, 1967a, b). Ceci est attribuable au fait que dans ces trois derniers composés, l'environnement du lithium est tétraédrique alors que dans LiI.3en le lithium est hexacoordiné. Cette hexacoordination de lithium a été également observée dans l'iodure de lithium trihydraté LiI.3H₂O (West, 1934) et dans l'iodate de lithium, LiIO₃ (Zachariassen & Barta, 1931; de Boer, von Bolhuis, Olthof-Hazekamp & Vos, 1966). Les atomes de lithium sont entourés de six atomes d'oxygène à une distance de 2,14 Å pour le premier composé et de 2,12 Å pour le second.

Les deux plus courtes distances Li-I sont de l'ordre de 4,81 et 5,27 Å. Ces valeurs nettement supérieures aux liaisons ioniques I⁻Li⁺ de l'iodure de lithium, 2,39 Å (Pauling, 1960), montrent que la liaison directe entre les deux ions est rompue lors de la formation du complexe.

Coordination de l'iode et de l'azote

Chaque atome d'iode est entouré de six groupements NH₂. La distance N-I (4,06 Å) est inférieure à la somme des rayons de van der Waals des groupements considérés (4,20 Å) ce qui indique une certaine interaction entre l'iode et les groupes aminés, qui pourrait être du type liaison hydrogène longue. L'octaèdre formé par les groupements NH₂ autour de chaque iode est très allongé suivant l'axe ternaire.

Chaque atome d'azote est relié à deux atomes d'iode à des distances de 4,06 et 4,16 Å par l'intermédiaire des atomes d'hydrogène.

Molécule d'éthylènediamine

La molécule d'éthylènediamine a la conformation *cis* et possède la symétrie C₂. Les milieux des liaisons C-C des molécules d'éthylènediamine sont situés sur des axes binaires en position 6(*h*) du groupe P $\bar{3}$ lc:

$$\begin{aligned} x, \bar{x}, \frac{1}{4}; x, 2x, \frac{1}{4}; 2\bar{x}, x, \frac{1}{4} \\ \bar{x}, x, \frac{3}{4}; \bar{x}, 2\bar{x}, \frac{3}{4}; 2x, x, \frac{3}{4} \end{aligned} \quad x=0,292.$$

Cette conformation se rencontre dans la plupart des composés renfermant des molécules de ce coordinat à l'exception cependant des composés LiCl.2en et LiBr.2en où existent les deux conformations *cis* et *trans*. Notons, à ce propos, qu'une étude cristallographique préliminaire sur des cristaux d'éthylènediamine pure nous a permis de voir que les molécules de ce composé se présentaient exclusivement en conformation *trans*.

Pour le composé LiI.3en, les distances carbone-car-

bone et carbone-azote que nous avons trouvées respectivement égales à 1,48 et 1,47 Å sont compatibles avec des liaisons simples entre ces différents atomes. Les écarts-types particulièrement élevés interdisent toute comparaison avec des résultats dans la littérature. D'autres composés renfermant dans leur formule trois molécules d'éthylènediamine ont fait l'objet d'études structurales:

- (Coen₃) Cl₃.3H₂O (Nakatsu, Saito & Kuroya, 1956)
- (Coen₃) Br₃.H₂O (Nakatsu, 1961)
- (Coen₃) Cl₃.Na Cl.6H₂O (Nakatsu, Shiro, Saito & Kuroya, 1956)
- (Nien₃) (NO₃)₂ (Swink & Atoji, 1960)

Ici, les six atomes d'azote appartenant à trois molécules d'éthylènediamine forment également un octaèdre légèrement déformé autour du cation central.

L'édifice cristallin est donc constitué d'empilements d'octaèdres centrés alternativement sur le lithium et sur l'iode. Chaque octaèdre partage deux faces opposées, perpendiculaires à l'axe ternaire, avec deux octaèdres voisins. Les groupements CH₂ sont orientés vers l'extérieur des colonnes d'octaèdres et ne donnent lieu qu'à des liaisons de van der Waals. Les interactions entre l'iode et les groupes aminés sont faibles, de plus les liaisons Li-N supposées du type ion-dipôle sont assez lâches. Tout cet ensemble de faits explique que les cristaux soient particulièrement instables.

Références

- BOER, J. L. DE, VAN BOLHUIS, F., OLTHOF-HAZEKAMP, R. & VOS, A. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 841.
- BOND, W. L. (1959). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. II, p. 292. Birmingham: Kynoch Press.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- DURANT, F., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1967a). *Acta Cryst.* **23**, 780.
- DURANT, F., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1967b). *Acta Cryst.* **22**, 52.
- ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **78**, 157.
- ISBIN, H. S. & KOBE, F. A. (1945). *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 464.
- JAMET-DELCROIX, S. (1967). *J. Chimie Phys.* **64**, 601.
- NAKATSU, K., SAITO, Y. & KUROYA, H. (1956). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 428.
- NAKATSU, K. (1961). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 832.
- NAKATSU, K., SHIRO, M., SAITO, Y. & KUROYA, H. (1956). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 158.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SWINK, L. M. & ATOJI, M. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 639.
- WEST, C. D. (1934). *Z. Kristallogr.* **88**, 198.
- ZACHARIASSEN, W. H. & BARTA, F. A. (1931). *Phys. Rev.* **37**, 1626.