

## Structure du Diiodure de Diazonia-6,9 Dispiro[5.2.5.2]hexadécane, $C_{14}H_{28}N_2^{2+} \cdot 2I^-$

PAR JACQUES ESTIENNE

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 4, France

MARCEL PIERROT ET ANDRÉ BALDY

Service de Cristallographie, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 4, France

ET JOSEPH ROSENBERG ET GUY ROBERT

Laboratoire d'Electrochimie des Solides, ERA 810, Faculté des Sciences, route de Gray, 25030 Besançon CEDEX, France

(Reçu le 30 juillet 1983, accepté le 25 avril 1984)

**Abstract.**  $M_r = 478.20$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 7.086$  (12),  $b = 13.144$  (6),  $c = 10.012$  (9) Å,  $\beta = 101.20$  (9)°,  $V = 914.7$  (1.8) Å<sup>3</sup>,  $D_m = 1.70$ ,  $D_x = 1.73$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 676$  mm<sup>-1</sup>, Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $F(000) = 526$ , room temperature,  $R = 0.041$  for 1236 diffractometer data. The structure consists of an ionic network of iodide ions interspersed with dipositive tricyclic dispiro bisquaternary ammonium. The organic moiety has a crystallographic center of symmetry and consequently the piperazinium ring is in a chair conformation. The two centrosymmetric piperidinium rings adopt a slightly distorted chair conformation with dominant mirror symmetry.

**Introduction.** Les conducteurs à l'argent, et plus particulièrement les conducteurs organominéraux, obtenus à partir de sels doubles d'iodure d'argent et d'iodure d'ammonium substitué, ont fait l'objet durant la précédente décennie de nombreuses études tant électrochimiques que structurales (Bradley & Greene, 1967; Berardelli, Biondi, De Rossi, Fonseca & Giomini, 1972; Owens, Christie & Tiedeman, 1971; Coetzer & Thackeray, 1978). Certains de ces composés présentent des conductivités comprises entre 0,01 et 0,1  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Dans la perspective d'étude de ce type, nous avons fait réagir la pipérazine (1 mol) sur le dibromo-1,5 pentane (2 mol) dans un mélange de DMF et d'acétone, puis permuté le sel obtenu au contact de l'iodure de potassium. Nous développons ici l'étude cristallographique du produit ainsi obtenu qui a été identifié par cette méthode avec le diiodure de diazonia-6,9 dispiro[5.2.5.2]hexadécane. Le dibromure obtenu intermédiairement avait été déjà décrit par Blicke & Hotelling (1954), mais notre méthode de synthèse est plus directe et le rendement plus satisfaisant. Le diiodure sera ultérieurement associé avec l'iodure d'ar-

gent afin d'étudier les propriétés électrochimiques et structurales de ce conducteur potentiel. Signalons enfin, que ce diiodure est susceptible de présenter les propriétés d'hypotenseur et de relaxant musculaire caractéristiques des sels d'ammonium quaternaire de ce type (Libman, Pain & Slack, 1952).

**Partie expérimentale.** Densité mesurée par flottation à partir d'un mélange de tétrachloroéthane et de dibromo-1,4 butane. Cristal roulé en sphère de 0,25 mm de diamètre. Diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius. Paramètres de la maille cristalline déterminés à partir d'un affinement par moindres carrés des angles  $2\theta$  compris entre 7,4 et 37,6° de 25 réflexions de forte intensité.  $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0,59$  Å<sup>-1</sup>;  $h = 0, \pm 8$ ;  $k = 0, 15$ ;  $l = 0, 11$ . Réflexions standards: 400, 212, 006; variation d'intensité inférieure à 2%. Nombre de réflexions mesurées: 1847, dont 611 rejetées selon les

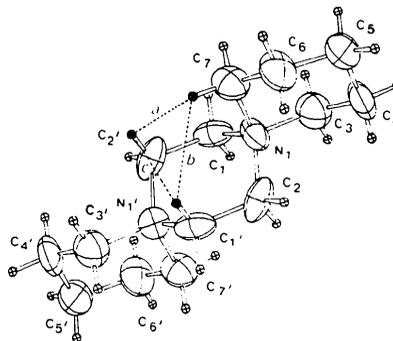


Fig. 1. Géométrie du cation tricyclique  $C_{14}H_{28}N_2^{2+}$  obtenue à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes ont une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène sont représentés sous forme de sphères de rayon arbitraire ( $a = 2.29$ ;  $b = 2.21$ ;  $c = 2.44$  Å).

critères  $I < 3\sigma(I)$ . Structure résolue par la méthode de l'atome lourd. Fonction  $\sum w\Delta F^2$  minimisée dans les affinements par moindres carrés. Positionnement des atomes d'hydrogène dans l'hypothèse de carbones tétraédriques et d'une liaison C—H de 0,95 Å. Ceux-ci sont inclus dans l'affinement final avec un  $B$  fixé à 5 Å<sup>2</sup>. Affinement anisotrope de tous les atomes non hydrogènes;  $R = 0,041$ ;  $wR = 0,047$ ;  $S = 1,8$ . Pondération selon la méthode du pivot [pivot =  $(F_o)_{\max}/3 = 154$ ].  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,01$  dans le dernier cycle d'affinement. Maximum inférieur à 0,54 e Å<sup>-3</sup> dans la dernière Fourier différence. Les facteurs de diffusion sont ceux donnés par Cromer & Waber (1965) corrigés de la dispersion anormale (Cromer, 1965). Programmes du système SDP (Frenz, 1978).

**Discussion.** Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1.\*

La structure consiste en un réseau d'ions iodures, en position générale du groupe, dispersés entre des cations organiques doublement chargés situés sur des centres de symétrie du cristal. L'ion organique peut être considéré comme le résultat d'un double pontage par des groupements diéthylène de deux cycles pipéridyles, avec formation de deux ammonium quaternaires. Il en résulte l'existence de deux atomes d'azote spiranniques quaternarisés en positions 6 et 9 du dispiro[5.2.5.2]-hexadécane. Les distances et angles de liaison dans le dication tricyclique représenté sur la Fig. 1 sont reportés dans le Tableau 2.

#### Cycle pipérazinium

La présence du cation organique en un centre de symétrie de la maille cristalline implique pour le cycle central, du type pipérazinium, une conformation chaise. Les atomes d'azote N(1), N(1') s'écartent de  $\pm 0,665$  (10) Å du plan formé par les atomes C(1), C(2) et leurs centrosymétriques C(1'), C(2'). La distance C(1)—C(2') de 1,514 (9) Å est significativement plus longue que les distances N(1)—C(1) et N(1)—C(2) de valeur moyenne 1,485 Å. Cette observation se trouve en accord avec les résultats de la statistique établie par Vanier & Brisse (1982) sur une dizaine de structures contenant l'ion pipérazinium conduisant à des valeurs de 1,509 (3) Å pour la liaison C—C et 1,484 (4) Å pour la liaison C—N dans ce type de cation.

Les déformations observées au niveau de l'atome d'azote, c'est-à-dire l'augmentation des angles C(2)—

Tableau 1. *Coordonnées atomiques fractionnaires et  $B_{\text{eq}}$*

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3) + ab(\cos\gamma)B(1,2) + ac(\cos\beta) \times B(1,3) + bc(\cos\alpha)B(2,3)].$$

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
I(1)	0,1498 (5)	0,1701 (5)	0,2377 (5)	3,6 (2)
N(1)	0,578 (1)	0,9577 (8)	0,138 (1)	4,4 (2)
C(1)	0,384 (2)	0,9352 (9)	0,062 (1)	4,5 (3)
C(2)	0,633 (2)	1,060 (1)	0,091 (2)	4,8 (4)
C(3)	0,559 (2)	0,955 (1)	0,288 (1)	5,6 (3)
C(4)	0,745 (2)	0,963 (1)	0,379 (1)	6,5 (4)
C(5)	0,881 (2)	0,877 (1)	0,358 (2)	6,0 (4)
C(6)	0,892 (2)	0,872 (1)	0,207 (2)	6,1 (4)
C(7)	0,705 (2)	0,864 (1)	0,115 (1)	4,9 (3)

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) avec leurs écarts types dans le cation tricyclique*

N(1)—C(1)	1,467 (11)	C(1)—N(1)—C(7)	105,8 (6)
N(1)—C(2)	1,503 (11)	C(2)—N(1)—C(3)	113,9 (7)
N(1)—C(3)	1,539 (12)	C(2)—N(1)—C(7)	117,7 (6)
N(1)—C(7)	1,566 (9)	C(3)—N(1)—C(7)	106,7 (6)
C(1)—C(2')	1,514 (9)	N(1)—C(3)—C(4)	111,6 (8)
C(3)—C(4)	1,458 (13)	N(1)—C(1)—C(2')	114,0 (5)
C(4)—C(5)	1,524 (13)	N(1)—C(2)—C(1')	112,1 (5)
C(5)—C(6)	1,536 (15)	C(3)—C(4)—C(5)	112,4 (8)
C(6)—C(7)	1,460 (13)	C(4)—C(5)—C(6)	108,9 (7)
C(1)—N(1)—C(2)	107,0 (6)	C(5)—C(6)—C(7)	114,3 (8)
C(1)—N(1)—C(3)	104,6 (7)	C(6)—C(7)—N(1)	109,4 (7)

N(1)—C(3) (113,9°) et C(2)—N(1)—C(7) (117,7°) avec la diminution des angles C(1)—N(1)—C(3) (104,6°) et C(1)—N(1)—C(7) (105,8°), résultent certainement des interactions de non liaison entre le groupement méthylène du carbone C(2), axial par rapport au cycle pipéridinium et les groupements méthylène des carbones C(4) et C(6). La faible valeur de l'angle C(1)—N(1)—C(2) (107,0°) est également à associer avec ces interactions. L'ouverture modérée des angles N(1)—C(1)—C(2') (114,0°) et N(1)—C(2)—C(1') (112,1°), à comparer à la valeur correspondante de 111,1° dans le cyclohexane, est certainement la conséquence des interactions de non-liaison entre le groupement méthylène du carbone C(7), axial par rapport au cycle pipérazinium avec les groupements méthylènes des carbones C(1') et C(2'). Nous devons remarquer à ce sujet que l'atome d'hydrogène équatorial lié au carbone C(7) et les atomes d'hydrogène axiaux liés aux atomes de carbone C(1') et C(2') sont ceux aux sommets d'un triangle à peu près équilatéral avec des distances relativement faibles traduisant des interactions de non-liaison qui seraient beaucoup plus fortes si les angles N(1)—C(1)—C(2') et N(1)—C(2)—C(1') adoptaient une valeur normale. Il faut souligner d'autre part, que ces interactions ne peuvent être minimisées par une autre voie du fait de la symétrie qui impose une structure en un triangle équilatéral aux trois atomes d'hydrogène centrosymétriques.

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres d'asymétrie de Duax & Norton (1975) dans le cycle pipéridinium, des coordonnées calculées des atomes d'hydrogène, des tables relatives aux plans moyens et angles de torsion ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39438: 13 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

### Cycle pipéridinium

Le cycle pipéridinium, dont les atomes de carbone C(3) et C(7) se trouvent respectivement en position équatoriale et axiale au regard du cycle pipérazinium, présente une conformation chaise légèrement déformée, et les six paramètres de Duax & Norton (1975) font ressortir une prépondérance du caractère  $C_s$ . Le miroir correspondant, perpendiculaire au plan de la chaise définie par les atomes de carbone C(3), C(4), C(6) et C(7) coplanaires, aux incertitudes près, passe par les atomes de carbone C(5) et d'azote N(1). Les déviations de l'atome d'azote N(1) et du carbone C(5) respectivement de +0,750 et -0,651 Å montrent un relèvement de la tête de la chaise qui s'accompagne d'un léger aplatissement au niveau des pieds. Cet effet se reflète également à travers les valeurs des angles dièdres entre le plan de la chaise et ses pieds d'une part (133°) et sa tête d'autre part (126°).

La valeur de 106,7 (6)° pour l'angle C(3)–N(1)–C(7) est à mettre en correspondance avec celle de 107,0 (6)° observée pour l'angle du cycle pipérazinium qui possède en commun l'atome d'azote spirannique. La valeur moyenne des cinq autres angles de liaison de 111,3°, valeur supérieure à celle correspondant à une hybridation  $sp^3$  des atomes, se trouve en accord avec les valeurs notées dans la littérature pour des composés analogues et s'explique par l'existence d'une structure cyclique créatrice d'une certaine tension. L'écart des deux liaisons C(3)–C(4) et C(6)–C(7) à la valeur communément admise de 1,535 Å pour la longueur d'une liaison C( $sp^3$ )–C( $sp^3$ ) se trouve lié à une résolution limitée au niveau de ces atomes passablement agités.

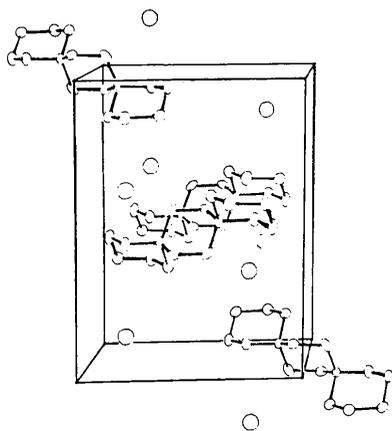


Fig. 2. Vue selon l'axe  $a$  de l'empilement du  $C_{14}H_{28}N_2^+ \cdot 2I^-$ .

La valeur moyenne des angles de torsion de 57,1° comparée à celle trouvée par diffraction électronique du cyclohexane à l'état gazeux de 55,9° (Geise, Buys & Mijlhoff, 1971) suggère que le tassement au niveau du carbone C(5) est moins intense que le relèvement imposé par la fusion des deux cycles pipéridinium et pipérazinium au niveau de l'atome d'azote.

### Cohésion cristalline

En l'absence de liaisons hydrogènes intermoléculaires, l'empilement se trouve déterminé par des interactions de van der Waals. Les ions iodures présentent de nombreux contacts étroits variant de 3,90 à 4,15 Å avec les groupes méthylènes des carbones C(1) à C(7') du cation organique. Dans ce dernier, on n'observe pas de distance entre atomes non liés inférieure à 2,40 Å, seuil raisonnable pour une structure cyclique de ce type. La Fig. 2 permet de visualiser l'empilement au sein de la maille cristalline.

Nous remercions vivement le Professeur Hubert Bodot pour l'attention portée à ce travail et les conseils prodigués.

### Références

- BERARDELLI, M. L., BIONDI, C., DE ROSSI, M., FONSECA, G. & GIOMINI, M. (1972). *J. Electrochem. Soc.* **119**, 114–118.
- BLICKE, F. F. & HOTELLING, E. B. (1954). *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2422–2429.
- BRADLEY, J. & GREENE, P. (1967). *Trans. Faraday Soc.* **63**, 2516–2521.
- COETZER, J. & THACKERAY, M. M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 71–75.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- DUAX, W. L. & NORTON, D. A. (1975). *Atlas of Steroid Structure*. New York: Plenum.
- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4-SDP. A Real Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination in Crystallography*. Delft: Enraf-Nonius.
- GEISE, H. J., BUYS, H. R. & MIJLHOFF, F. C. (1971). *J. Mol. Struct.* **9**, 447–454.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
- LIBMAN, D. D., PAIN, D. L. & SLACK, R. (1952). *J. Chem. Soc.* pp. 2305–2312.
- OWENS, B. B., CHRISTIE, J. H. & TIEDEMAN, G. T. (1971). *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1144–1147.
- VANIER, M. & BRISSE, F. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 3060–3063.