

Structure et Analyse par Mécanique Moléculaire du Diiodure de Diazonia-6,9 Dispiro[5.2.5.3]heptadécane

PAR JACQUES ESTIENNE ET GISÈLE DAVIDOVICS

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme,
13397 Marseille CEDEX 13, France

MARCEL PIERROT ET ANDRÉ BALDY

Service de Cristallographie, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 13,
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 6 mars 1985, accepté le 23 septembre 1985)

Abstract. $C_{15}H_{30}N_2^{2+}.2I^-$, $M_r = 492.23$, orthorhombic, $Pna2_1$, $a = 20.649$ (5), $b = 10.596$ (3), $c = 8.945$ (8) Å, $V = 1957.1$ (2.7) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.69$, $D_x = 1.67$ g cm⁻³, Mo K α , $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 31.7$ cm⁻¹, $F(000) = 960$, room temperature, $R = 0.044$ for 1436 diffractometer data. The structure consists of an ionic network of iodide ions interspersed with dipositive tricyclic dispiro bisquaternary ammonium. The central homopiperazinium ring (1,4-diazonia-cycloheptane) is in a twist-chair conformation. The two independent piperidinium rings adopt a distorted chair conformation. The analysis of the organic moiety by the methods of molecular mechanics confirms that all ring atoms are disordered.

Introduction. Les sels doubles d'iodure d'argent et d'iodure d'ammonium substitué ont fait l'objet de nombreux travaux avec pour but de préciser l'influence du cation organique sur une conductivité électrique totale comprise entre 0,01 et 0,1 Ω^{-1} cm⁻¹ (Owens, Christie & Tiedeman, 1971; Robert, Faucheu & Rosenberg, 1977; Rosenberg, 1983). Une étude, tant électrochimique que structurale, de l'association de l'iodure d'argent avec les diiodures de diazonia-6,9 dispiro[5.2.5.2]hexadécane et dispiro[5.2.5.3]heptadécane ne différant que par un groupement méthylène, nous a paru digne d'intérêt. La structure du diiodure tricyclique en C_{14} , par la suite DIHEXA, a été précisée (Estienne, Pierrot, Baldy, Rosenberg & Robert, 1984); nous reportons ici celle de DIHEPTA, le diiodure en C_{15} .

Partie expérimentale. L'homopipérazine (1 mol) réagit sur le dibromo-1,5 pentane (2 mol) dans le mélange N,N -diméthyl-formamide-acétone selon une réaction de

double quaternarisation intramoléculaire. Par permutation au contact de l'iodure d'argent, le dibromure ainsi obtenu conduit au diiodure de diazonia-6,9 dispiro[5.2.5.3]heptadécane, recristallisé à partir d'une solution aqueuse. Densité mesurée par flottation à partir d'un mélange de tétrachlorométhane et de dibromo-1,4 butane. Cristal transparent, incolore de forme parallélépipédique 0,15 × 0,15 × 0,10 mm. Diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius. Paramètres de la maille cristalline déterminés à partir d'un affinement par moindres carrés des angles 2θ compris entre 23 et 38° de 25 réflexions. $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0,549$ Å⁻¹; $h = 0,22$; $k = 0,11$; $l = 0,9$. Réflexions standards: $\overline{12}, \overline{1}, 0, \overline{10}, 0, \overline{5}, 0, \overline{53}$; variation d'intensité inférieure à 2%. Nombre de réflexions mesurées: 1608 dont 1496 subsistent selon le critère $I > 3\sigma(I)$. Correction d'absorption avec un facteur de transmission entre 0,695 et 0,631 (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965). Choix du groupe noncentrosymétrique en fonction du nombre de molécules par maille. Structure résolue par la méthode de l'atome lourd. Fonction $\sum w\Delta F^2$ minimisée dans les affinements par moindres carrés avec $w = 4F_o^2/\sigma^2(F_o^2)$ et $p = 0,05$ (Corfield, Doedens & Ibers, 1967). Impossibilité de réaliser plusieurs cycles d'affinement en matrice totale après positionnement de tous les atomes, certains facteurs d'agitation thermique prenant des valeurs négatives. Affinement anisotrope de tous les atomes non hydrogènes dans l'approximation bloc-diagonale puis, dans un dernier cycle en matrice totale; $R = 0,044$; $wR = 0,061$; $S = 2,2$; $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,06$. Max. de 0,95 e Å⁻³ dans la dernière synthèse de Fourier différence avec plusieurs 'pics de fond' montrant l'existence d'un certain désordre conformationnel global. Les maxima résiduels de plus forte intensité ne peuvent être associés à une deuxième position des

atomes à l'agitation thermique la plus élevée et correspondent à des valeurs des longueurs de liaison, comme des angles de valence, incompatibles avec celles généralement admises. Programmés du système *SDP* (Frenz, 1978). Les facteurs de diffusion sont ceux donnés par Cromer & Waber (1965) corrigés de la dispersion anormale (Cromer, 1965).

Discussion. Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1* et les distances interatomiques et angles de liaison dans le Tableau 2. La Fig. 1 montre le cation tricyclique.

Des difficultés à localiser les atomes 'légers' de l'entité organique au regard du pouvoir de diffraction des atomes d'iode se sont superposées à l'existence d'un phénomène de pseudo-rotation décrit par Hendrickson (1961, 1962), Bocian, Pickett, Rounds & Strauss (1975) et Flapper & Romers (1975) dans divers dérivés du cycloheptane.

Les valeurs moyennes des angles de liaison de 111,3–112,6° dans les deux cycles du type pipéridinium et de 112,3° dans le cycle homopipérazinium, supérieures à celles correspondant à une hybridation sp^3 des atomes, s'expliquent par l'existence d'une structure tricyclique créatrice de tensions. La valeur moyenne des longueurs de liaison avec assimilation de l'atome d'azote, chargé positivement, à un atome de carbone (approximation du calcul de mécanique moléculaire) est de 1,588 Å pour le cycle central et de 1,548–1,520 Å pour les deux cycles latéraux, encadrant la valeur communément admise de 1,535 Å.

Comme dans DIHEXA, on note de plus faibles valeurs des angles C(1)–N(6)–C(5) et C(10)–N(9)–C(14), au regard des autres angles des cycles du type pipéridinium. Elles résultent probablement d'interactions de non liaison des groupements méthylènes des carbones C(7) et C(8) en position équatoriale et des carbones C(15) et C(17) en position axiale, par rapport aux deux cycles, avec les groupements méthylènes des carbones C(2), C(4), C(11) et C(13). On note un effet inverse à celui observé dans le bromure de tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinium (Walkinshaw, Cowley & Mehrotra, 1984) présentant un angle CNC de 120,9° lié à une interaction de van der Waals entre deux groupements méthyles en position axiale.

Si les valeurs des angles dièdres (Tableau 3) dans le cycle pipéridium défini par les atomes C(1), C(2) à N(6) se trouvent en accord avec une conformation chaise caractérisée par des angles de torsion dans l'intervalle 53–59°, comme dans la 'prospidine' (Karapetyan, Struchkov, Andrianov & Zakharova, 1981), des valeurs

Tableau 1. *Coordonnées atomiques fractionnaires et B_{eq} (Å²)*

$$B_{eq} = (4/3)[a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3) + abc\cos\gamma B(1,2) + accos\beta B(1,3) + bccos\alpha B(2,3)].$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq} (Å ²)
I(1)	0.72978 (6)	0.1310 (1)	0.2133 (6)	4.42 (3)
I(2)	0.1158 (6)	0.7170 (1)	0.2103 (6)	4.38 (3)
C(1)	0.327 (1)	0.840 (2)	0.269	5.1 (7)
C(2)	0.287 (1)	0.747 (2)	0.166 (3)	5.5 (8)
C(3)	0.214 (1)	0.758 (2)	0.195 (4)	5.2 (6)
C(4)	0.190 (1)	0.890 (2)	0.183 (3)	5.7 (8)
C(5)	0.228 (1)	0.985 (2)	0.277 (3)	5.1 (7)
N(6)	0.3043 (7)	0.977 (1)	0.243 (2)	3.7 (4)
C(7)	0.334 (2)	1.070 (5)	0.366 (6)	11 (1)
C(8)	0.404 (2)	1.091 (4)	0.369 (5)	9 (1)
N(9)	0.4295 (7)	1.192 (1)	0.247 (2)	2.8 (4)
C(10)	0.503 (1)	1.162 (2)	0.246 (3)	5.0 (8)
C(11)	0.544 (2)	1.264 (3)	0.169 (4)	8 (1)
C(12)	0.527 (1)	1.396 (3)	0.22 (1)	8.9 (9)
C(13)	0.452 (1)	1.416 (3)	0.245 (4)	6.7 (9)
C(14)	0.418 (1)	1.317 (3)	0.322 (3)	5.6 (7)
C(15)	0.400 (1)	1.189 (2)	0.082 (3)	3.9 (6)
C(16)	0.386 (1)	1.045 (2)	0.028 (3)	4.0 (6)
C(17)	0.310 (1)	1.033 (2)	0.078 (3)	3.9 (5)

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

C(1)–C(2)	1.581 (34)	C(10)–C(11)	1.541 (41)
C(2)–C(3)	1.545 (35)	C(11)–C(12)	1.515 (52)
C(3)–C(4)	1.480 (32)	C(12)–C(13)	1.583 (39)
C(4)–C(5)	1.529 (36)	C(13)–C(14)	1.426 (41)
C(5)–N(6)	1.607 (29)	C(14)–N(9)	1.500 (33)
N(6)–C(7)	1.603 (53)	N(9)–C(15)	1.596 (31)
C(7)–C(8)	1.456 (59)	C(15)–C(16)	1.624 (35)
C(8)–N(9)	1.617 (43)	C(16)–C(17)	1.628 (33)
N(9)–C(10)	1.555 (25)	C(17)–N(6)	1.591 (32)
C(1)–C(2)–C(3)	111.6 (2.2)	N(9)–C(15)–C(16)	111.4 (1.8)
C(2)–C(3)–C(4)	112.3 (2.0)	C(15)–C(16)–C(17)	99.4 (1.8)
C(3)–C(4)–C(5)	114.3 (2.3)	C(16)–C(17)–N(6)	110.9 (1.8)
C(4)–C(5)–N(6)	111.3 (1.9)	C(8)–N(9)–C(14)	103.7 (2.0)
C(5)–N(6)–C(1)	108.6 (1.6)	C(8)–N(9)–C(10)	100.7 (1.8)
N(6)–C(1)–C(2)	109.6 (1.7)	C(15)–N(9)–C(14)	112.1 (1.7)
C(5)–N(6)–C(7)	102.3 (2.1)	C(15)–N(9)–C(10)	111.2 (1.6)
C(5)–N(6)–C(17)	103.6 (1.3)	C(10)–N(9)–C(14)	109.7 (1.6)
C(1)–N(6)–C(7)	110.8 (2.1)	N(9)–C(10)–C(11)	113.3 (2.0)
C(1)–N(6)–C(17)	117.6 (1.5)	C(10)–C(11)–C(12)	112.5 (3.2)
C(7)–N(6)–C(17)	112.5 (2.2)	C(11)–C(12)–C(13)	113.1 (2.6)
N(6)–C(7)–C(8)	118.8 (3.6)	C(12)–C(13)–C(14)	116.1 (2.8)
C(7)–C(8)–N(9)	114.7 (3.3)	C(13)–C(14)–N(9)	111.1 (2.3)
C(8)–N(9)–C(15)	118.6 (1.9)		

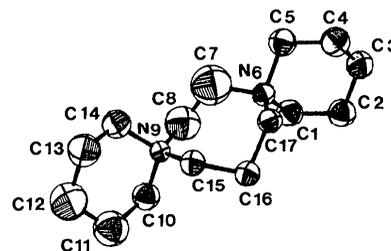


Fig. 1. Géométrie du cation tricyclique $C_{15}H_{30}N_2^+$ obtenue à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes ont une probabilité de 50%.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42659: 7 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.

Tableau 3. Valeurs expérimentales (a) et calculées (b) des angles dièdres dans les cycles du type pipéridinium

	(a)	(b)		(a)	(b)
C(1)C(2)C(3)C(4)	53,8	55,0	C(10)C(11)C(12)C(13)	-39,6	-54,2
C(2)C(3)C(4)C(5)	-52,4	-56,9	C(11)C(12)C(13)C(14)	45,1	57,2
C(3)C(4)C(5)N(6)	53,6	58,2	C(12)C(13)C(14)N(9)	-54,9	-58,9
C(4)C(5)N(6)C(1)	-55,8	-53,1	C(13)C(14)N(9)C(10)	59,6	54,0
C(5)N(6)C(1)C(2)	57,7	50,7	C(14)N(9)C(10)C(11)	-56,6	-51,2
N(6)C(1)C(2)C(3)	-57,7	-53,8	N(9)C(10)C(11)C(12)	47,6	53,1

anormalement faibles apparaissent dans le second cycle pipéridinium défini par les atomes N(9), C(10) à C(14). En outre, il convient de souligner des valeurs de liaison simple C—C (1,42–1,63 Å) et d'angles de valence (99–104°) irréalistes. Il apparaît donc, comme l'ont souligné Kok & Romers (1980), que le désordre ne se limite pas à un certain nombre d'atomes, mais englobe, en fait, tous les atomes de l'ion tricyclique. Celui-ci est difficile à établir sur la seule base des données de diffraction, mais se trouve confirmé par les études de mécanique moléculaire.

La détermination de la géométrie de molécules comportant un cycle à sept atomes a fait l'objet de très nombreuses études tant de diffraction par RX que de calculs de mécanique moléculaire. Diverses controverses ont été publiées sur la conformation la plus stable du cycloheptane (Allinger, 1959; Hendrickson, 1961, 1962, 1964, 1967; Bocian, Pickett, Rounds & Strauss, 1975; Bocian & Strauss, 1977). Il est admis, présentement, l'existence de deux familles de conformations chaise/chaise-croisée et bateau/bateau-croisé susceptibles, chacune, de donner lieu à un phénomène de pseudorotation. Toutefois, la conformation chaise-croisée, plus ou moins déformée au regard de la structure idéale de symétrie C_2 , paraît la plus stable dans les composés contenant un cycle à sept atomes isolé (Chacko, Srinivasan & Zand, 1971; Flapper, Verschoor, Rutten & Romers, 1977; Birnbaum, Buchanan & Morin, 1977; Cameron & Scheeren, 1977; Kok & Romers, 1980). A notre connaissance, seule la structure du spiro-3,6 dicycloheptylidénetétraoxa-1,2,4,5 cyclohexane* (Groth, 1967) fait intervenir un atome de carbone *gem*-disubstitué du type spiro dans un cycloheptane. La conformation du cycle à sept atomes considérée comme chaise par l'auteur, soit de symétrie C_s , a été jugée intermédiaire entre les conformations chaise-croisée et chaise par Flapper & Romers (1975) à la suite d'un calcul de mécanique moléculaire utilisant les programmes d'Altona & Faber (1974) et conduisant à un excellent accord sur les angles dièdres. Il semblerait confirmé ainsi, dans ce composé, l'absence de tout désordre. L'existence dans DIHEPTA, pour lequel nous assimilons le cycle homopipérazinium à un cycloheptane doublement *gem*-disubstitué sans interactions coulombiennes, d'un certain désordre stati-

Tableau 4. Valeurs expérimentales et calculées des angles dièdres dans le cycle du type homopipérazinium comparées à celles du cycloheptane dans la conformation chaise-croisée idéale ($\omega_1 = \omega_0$, $\omega_2 = \omega_6$ et $\omega_3 = \omega_5$) calculées selon divers auteurs

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
C(7)C(8)N(9)C(15)	ω_0	43,0	43,8	39,1	38,1	36,3	39,7
C(8)N(9)C(15)C(16)	ω_1	36,5	35,6	39,1	38,1	36,3	39,7
N(9)C(15)C(16)C(17)	ω_2	-93,6	-90,6	-88,1	-85,0	-80,8	-90,8
C(15)C(16)C(17)N(6)	ω_3	91,7	74,4	72,3	69,4	70,3	75,4
C(16)C(17)N(6)C(7)	ω_4	-65,0	-48,5	-54,3	-51,7	-56,2	-56,9
C(17)N(6)C(7)C(8)	ω_5	67,7	65,8	72,3	69,4	70,3	75,4
N(6)C(7)C(8)N(9)	ω_6	-80,5	-92,1	-88,1	-85,0	-80,8	-90,8

Notes: (a) valeurs expérimentales, (b) valeurs calculées, (c) Hendrickson (1967), (d) Altona & Sundaralingam (1970), (e) Warshel & Lifson (1970), (f) Boyd, Chang, McNally, Tehrani & Hickey (1970), (g) Flapper & Romers (1975).

que ou dynamique peut surprendre. Il nous a alors paru intéressant de confronter notre résultat par diffraction des RX à un calcul de mécanique moléculaire.

Les fonctions reliant l'énergie aux paramètres géométriques sont celles définies par le programme MM2 (Allinger & Yuh, 1980) et la conformation particulière de départ est celle issue de la résolution structurale qui a permis notamment de calculer la position approchée des atomes d'hydrogènes à partir de celle des atomes de carbone, les interactions entre les atomes d'hydrogène jouant un rôle fondamental dans les analyses par mécanique moléculaire.

Dans les Tableaux 3 et 4, se trouvent ainsi reportées en colonnes (a) et (b) les valeurs des angles dièdres résultant de la résolution structurale aux côtés de celles données par MM2.

Nous avons également fait figurer dans le Tableau 4 les résultats relatifs aux déterminations de mécanique moléculaire de certains auteurs.

Le blocage par les deux atomes spiro, de la pseudorotation, laissait supposer, *a priori*, l'existence d'une seule conformation dans DIHEPTA, voisine de celle idéale, du type chaise-croisée. Le calcul de mécanique moléculaire conduit à des écarts limités pour les angles de torsion notés ω_0 , ω_1 , ω_2 et ω_5 mais relativement importants pour ω_3 , ω_4 et ω_6 . Il est à noter que le calcul de mécanique moléculaire, de manière générale, corrige les angles dièdres dans le sens de la conformation idéale. Des différences notables entre valeurs expérimentales et calculées apparaissent dans un cycle du type pipéridinium mettant en jeu les atomes de carbone C(11) et C(12) presque aussi agités que l'atome de carbone C(7) participant aux angles de torsion ω_4 et ω_6 . Toutefois, le plus fort écart constaté pour l'angle dièdre ω_3 correspond à des atomes thermiquement normaux. Nous concluons donc, pour la géométrie locale du cycle central, à une conformation chaise-croisée déformée, l'axe d'ordre 2 passant approximativement par l'atome d'azote N(9) et le milieu de la liaison N(6)—C(17).

* Tétraoxa-8,9,17,18 dispiro[6.2.6.2]octadécane.

Hendrickson (1967) distingue pour la forme chaise-croisée idéale du cycloheptane sept sites de substitution d'énergies différentes dont trois axiaux, trois équatoriaux et un isoclinal. Il apparaît que les positions équatoriales et la double position isoclinale sont d'énergies voisines, très inférieures à celles des positions axiales. Les structures du dimère du peroxyde de la cycloheptanone (Groth, 1967) et du diméthyl (hydroxyl cycloheptanyl)phosphonate (Birnbaum, Buchanan & Morin, 1977) viennent confirmer ces faits, les deux composés contenant un cycloheptane *gem*-disubstitué en positions isoclinales. Dans le cas de DIHEPTA, ces considérations laisseraient supposer qu'un des atomes d'azote N(6) ou N(9) se doit d'occuper la position particulière du cycle à sept atomes par laquelle passe l'axe d'ordre 2. Tel est partiellement le cas, l'atome d'azote N(9) jouant d'une manière approchée cette fonction et les atomes N(6), C(7), C(8) correspondant respectivement, par l'opération de symétrie, à C(17), C(16) et C(15).

Les données des volumes des mailles cristallines du DIHEXA et du DIHEPTA permettent d'apprécier à environ 32 \AA^3 l'augmentation moyenne de l'espace lorsqu'on passe du composé en C_{14} à celui en C_{15} . Dans la mesure où le volume incrémentaire associé à un groupement méthylène est de l'ordre de 17 \AA^3 , le fort écart observé pourrait s'interpréter comme une mesure du désordre dans DIHEPTA.

Références

- ALLINGER, N. (1959). *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5727–5733.
 ALLINGER, N. & YUH, Y. (1980). *MM2*. Quantum Chemistry Program Exchange, No. 395. Univ. de Indiana.
 ALTONA, C. & FABER, D. H. (1974). *Fortschr. Chem. Forsch.* **45**, 1–9.
 ALTONA, C. & SUNDARALINGAM, M. (1970). *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1995–1999.
 BIRNBAUM, G. I., BUCHANAN, G. W. & MORIN, F. G. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6652–6656.
 BOCIAN, D. F., PICKETT, H. M., ROUNDS, T. C. & STRAUSS, H. L. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 687–695.
 BOCIAN, D. F. & STRAUSS, H. L. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2876–2882.
 BOYD, R. H., CHANG, S., MCNALLY, D., TEHRANY, S. S. & HICKEY, M. J. (1970). *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3109–3118.
 CAMERON, T. S. & SCHEEREN, H. W. (1977). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 939–941.
 CHACKO, K. K., SRINIVASAN, R. & ZAND, R. (1971). *J. Cryst. Mol. Struct.* **1**, 213–224.
 COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.
 CORFIELD, P. W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 196–204.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 ESTIENNE, J., PIERROT, M., BALDY, A., ROSENBERG, J. & ROBERT, G. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1478–1480.
 FLAPPER, W. M. J. & ROMERS, C. (1975). *Tetrahedron*, **31**, 1705–1713.
 FLAPPER, W. M. J., VERSCHOOR, G. C., RUTTEN, E. W. M. & ROMERS, C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 5–10.
 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.
 GROTH, P. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 2631–2646.
 HENDRICKSON, J. B. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4537–4547.
 HENDRICKSON, J. B. (1962). *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3355–3359.
 HENDRICKSON, J. B. (1964). *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4854–4866.
 HENDRICKSON, J. B. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7036–7061.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KARAPETYAN, H. A., STRUCHKOV, YU. T., ANDRIANOV, V. G. & ZAKHAROVA, G. N. (1981). *Cryst. Struct. Commun.* **10**, 271–279.
 KOK, J. A. & ROMERS, C. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1887–1893.
 OWENS, B. B., CHRISTIE, J. H. & TIEDEMAN, G. T. (1971). *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1144–1147.
 ROBERT, G., FAUCHEU, J. & ROSENBERG, J. J. (1977). *J. Power Sources*, **1**, 359–370.
 ROSENBERG, J. J. (1983). *Etude des Propriétés Electrochimiques de Systèmes à Base d'Ionènes Linéaires et d'Iodures d'Argent. Application à l'Etude d'un Générateur Tout Solide Conducteur par l'Ion Ag⁺*. Thèse de Doctorat, Univ. de Franche-Comté.
 WALKINSHAW, M. D., COWLEY, A. H. & MEHROTRA, S. K. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 129–131.
 WARSHEL, A. & LIFSON, S. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 582.