

- HAASNOOT, J. G., KEYZER, G. C. M. DE & VERSCHOOR, G. C. (1983). *Acta Cryst.* C39, 1207–1209.
- HERBST, R. M. & GARRISON, J. A. (1953). *J. Org. Chem.* 18, 872–877.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 99–100, 149–150. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- KABE, T. O., BHOOSHAN, B., NOVINSON, T., HILLYARD, I. W., GARNER, G. E. & ROBINS, R. K. (1983). *J. Heterocycl. Chem.* 20, 735–751.
- PURNELL, L. G., ESTES, E. D. & HODGSON, D. J. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* 98, 740–743.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

*Acta Cryst.* (1986). C42, 1512–1516

## Structure de l'Octaiodotétraargentate de Bis(diazonia-6,9 dispiro[5.2.5.3]heptadécane)

PAR JACQUES ESTIENNE

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

(Reçu le 20 octobre 1985, accepté le 20 juin 1986)

**Abstract.** 2C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>.Ag<sub>4</sub>I<sub>8</sub><sup>4-</sup>, *M<sub>r</sub>* = 1923.5, orthorhombic, *Pbca*, *a* = 15.316 (4), *b* = 15.083 (5), *c* = 20.777 (10) Å, *V* = 4799.7 (5.1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>m</sub>* = 2.6, *D<sub>x</sub>* = 2.66 g cm<sup>-3</sup>, Mo *Kα*, λ = 0.71069 Å, μ = 67.1 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 7040, room temperature, *R* = 0.055 for 1705 diffractometer data. The structure consists of an ionic network of dipositive tricyclic dispiro bisquaternary ammonium ions interspersed between di-μ<sub>3</sub>-iodo-tetra-μ<sub>2</sub>-iodo-diiodotetraargentate(I) anions. The organic moiety is composed of a central homopiperazinium ring in a twist-chair conformation and two lateral piperidinium rings with a chair form. The mineral Ag<sub>4</sub>I<sub>8</sub><sup>4-</sup> counterion lies on a crystallographic centre of symmetry with silver atoms in a pseudotetrahedral environment of both terminal and bridging iodine atoms. Important deviations from ideal geometry are connected with AgI<sub>4</sub> tetrahedra sharing two and three edges.

**Introduction.** Diverses associations de l'iodure d'argent avec des iodures d'ammonium substitué ont donné naissance à des conducteurs organominéraux de type électrolyte solide (Owens, Christie & Tiedeman, 1971; Thackeray & Coetzer, 1978; Rosenberg, 1983). Dans le cadre d'une étude générale des composés obtenus avec des cations tricycliques, nous avons rapporté les structures du diiodure de diazonia-6,9 dispiro[5.2.5.2]-hexadécane (Estienne, Pierrot, Baldy, Rosenberg & Robert, 1984) et du diiodure de diazonia-6,9 dispiro[5.2.5.3]heptadécane (Estienne, Davidovics, Pierrot, Baldy, Rosenberg & Robert, 1986) respectivement désignés par DIHEXA et DIHEPTA.

Une série de composés au caractère de conducteur ionique par l'ion Ag<sup>+</sup> a été préparée par réactions solide-solide de l'iodure d'argent sur les deux diiodures DIHEXA (Estienne & Rosenberg, 1986*a*) et DIHEPTA (Estienne & Rosenberg, 1986*b*). Présente-

ment il ne nous a pas été possible d'isoler directement à partir des milieux réactionnels des échantillons cristallins, toutefois des essais de recristallisation des dérivés de DIHEPTA dans le diméthylformamide se sont avérés concluants (Estienne, 1986). Une stoechiométrie 1:2 entre DIHEPTA et AgI, révélée par rayons X, se trouve à l'origine d'un sel double faisant intervenir un nouvel anion iodoargentate. Nous reportons ici la structure du composé AB<sub>2</sub> correspondant que nous désignerons dans la suite par BDH-TAI (Bisdihepta-tétraAgI).

**Partie expérimentale.** Densité mesurée par flottation. Cristal incolore 0,15 × 0,10 × 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 11,9 et 20,7° de 25 réflexions de forte intensité. (sinθ/λ)<sub>max</sub> = 0,53 Å<sup>-1</sup>; *h* = 0, 16; *k* = -15, 15; *l* = 0, 18. Réflexions standards: 5,0,10, 2,11,2, 1,8,10; chute d'intensité à l'issue de 84 heures d'exposition de 1,4%. Nombre de réflexions mesurées: 5776. Espace moyenné de 2904 réflexions (*R<sub>int</sub>* = 0,057) dont 1705 sont introduites dans l'affinement final selon le critère *I* > 2σ(*I*). Structure résolue par méthode directe avec localisation des positions des quatre atomes d'iode et des deux atomes d'argent à l'aide du programme *MULTAN* (Main *et al.*, 1980). Fonction ∑wΔ*F*<sup>2</sup> minimisée dans les affinements par moindres carrés selon une pondération unitaire. Affinement anisotrope des atomes de l'anion Ag<sub>4</sub>I<sub>8</sub><sup>4-</sup>, isotrope pour les atomes de carbone et d'azote du cation C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> sujet à un désordre conformationnel (123 variables). *R* = 0,055; *wR* = 0,072; *S* = 14; (Δ/σ) de valeur nulle dans un dernier cycle d'affinement. Maximum de 1,3 e Å<sup>-3</sup> dans la dernière Fourier différence, avec présence des pics de plus forte intensité dans l'entourage des atomes d'iode. Les facteurs de diffusion

Tableau 1. Coordonnées atomiques fractionnaires;  $B_{eq}$  pour les atomes de l'anion  $Ag_4I_8^{4-}$  et  $B_{iso}$  pour les atomes de carbone et d'azote du cation  $C_{15}H_{30}N_2^{2+}$

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

	x	y	z	$B_{eq}/B_{iso}(\text{Å}^2)$
I(1)	0,6582 (2)	0,0614 (1)	0,5254 (1)	3,43 (5)
I(2)	0,4226 (2)	0,0649 (1)	0,6653 (1)	3,46 (5)
I(3)	0,9286 (2)	0,2879 (1)	0,5571 (1)	3,34 (5)
I(4)	0,3525 (2)	0,0611 (1)	0,2561 (1)	3,28 (4)
Ag(1)	0,9301 (2)	0,4570 (2)	0,6227 (1)	4,14 (6)
Ag(2)	0,4548 (2)	0,0745 (2)	0,5325 (1)	5,07 (7)
C(1)	0,343 (2)	0,590 (2)	0,389 (2)	3,5 (7)
C(2)	0,422 (3)	0,527 (3)	0,401 (2)	5,2 (9)
C(3)	0,495 (3)	0,578 (2)	0,437 (2)	4,8 (8)
C(4)	0,520 (2)	0,659 (2)	0,397 (2)	4,3 (8)
C(5)	0,447 (2)	0,721 (2)	0,387 (2)	3,0 (7)
N(6)	0,369 (1)	0,676 (1)	0,353 (1)	2,2 (5)
C(7)	0,395 (2)	0,643 (2)	0,281 (1)	2,1 (6)
C(8)	0,427 (2)	0,719 (2)	0,238 (1)	2,9 (6)
N(9)	0,353 (2)	0,763 (2)	0,198 (1)	2,5 (5)
C(10)	0,321 (2)	0,695 (2)	0,148 (1)	2,3 (6)
C(11)	0,256 (2)	0,740 (2)	0,099 (2)	3,6 (7)
C(12)	0,300 (2)	0,817 (2)	0,066 (2)	4,3 (8)
C(13)	0,335 (2)	0,883 (2)	0,117 (2)	3,8 (7)
C(14)	0,397 (2)	0,842 (2)	0,166 (2)	3,0 (7)
C(15)	0,273 (2)	0,791 (2)	0,239 (1)	2,5 (6)
C(16)	0,293 (2)	0,816 (2)	0,309 (2)	3,3 (7)
C(17)	0,290 (2)	0,733 (2)	0,353 (1)	2,5 (6)

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 de  $[C_{15}H_{30}N_2]_2[Ag_4I_8]$  consiste en un réseau d'anions discrets iodoargentates  $[Ag_4I_8^{4-}]$  situés sur un centre de symétrie de la maille cristalline et isolés par des cations tricycliques  $C_{15}H_{30}N_2^{2+}$  en position générale du group (Fig. 1).

L'anion  $[Ag_4I_8^{4-}]$ . Les capacités d'une espèce iodoargentate à élaborer des modèles structuraux différents peut s'illustrer à travers les diverses situations observées pour l'ion hexaiodopentaargentate. Par association de tétraèdres suivant leurs sommets, arêtes ou faces, il est susceptible de donner lieu à une structure polymère formée de l'anion monodimensionnel  $[\infty]Ag_5I_6^-$  (Peters, Ott & von Schnering, 1982) comme tridimensionnelle dans  $Ag_{10}I_{12} \cdot C_4H_{12}N_2 \cdot 4C_3H_7NO$  (Coetzer, 1975) où au sein d'un réseau d'atomes d'iode les atomes d'argent n'occupent que partiellement les sites tétraédriques. L'électrolyte solide  $(C_5H_5NH)Ag_5I_6$  en constitue une autre expres-

sion structurale avec la présence supplémentaire d'octaèdres  $AgI_6$  en une architecture permettant la diffusion des ions  $Ag^+$  (Geller, 1972).

Présentement il convient de rapprocher la stoechiométrie observée dans BDH-TAI de celle déterminée par Thackeray & Coetzer (1975) pour une des associations de l'iodure d'argent avec le diiodure d'hexaméthylènediamine de formulation  $Ag_2I_4(C_8H_{22}N_2)$ . La composition identique en AgI de 67% est ainsi à l'origine d'espèces iodoargentates discrètes comme polymériques. En effet le tétraiodoargentate d'hexaméthyléthylènediammonium présente la structure classique de tétraèdres  $AgI_4$  partageant deux arêtes opposées en un anion unidimensionnel infini alors que dans BDH-TAI, pour un même rapport 2:1 entre AgI et l'iodure organique, on se trouve en présence d'une nouvelle espèce discrète  $Ag_4I_8^{4-}$ . A notre connaissance, cet anion constitue après l'ion  $Ag_2I_6^{4-}$  (Keller, Keppler & Pritzkow, 1982), le second exemple d'entité iodoargentate de type structure isolée dans le mesure où celle-ci ne présente pas de contacts intermoléculaires inférieurs à 3,84 Å.

Comme son analogue, il résulte de l'association en un centre de symétrie cristalline de tétraèdres à arêtes communes (Fig. 2a). Toutefois en fonction d'une nature plus complexe, les tétraèdres associés aux atomes d'argent ne présentent pas la même situation structurale. Alors que le tétraèdre correspondant à l'atome d'argent Ag(1) partage deux de ses arêtes à sommet commun défini par l'atome d'iode I(1) avec ceux relatifs à Ag(2) et Ag(2'), le tétraèdre lié à l'atome d'argent Ag(2) possède trois arêtes communes avec les tétraèdres de coordination de Ag(1), Ag(1') et Ag(2'). Il en résulte pour le premier polyèdre une mise en commun de trois sommets I(1), I(2), I(3) avec l'atome d'iode I(4) dans un rôle terminal reflété par distance Ag(1)–I(4) significativement plus courte que les autres, et une mise en commun des quatre sommets I(1), I(2), I(1') et I(3') du second. Cette double association entre

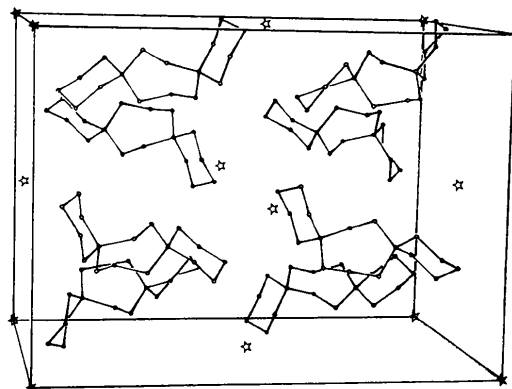


Fig. 1. Vue selon l'axe  $b$  de l'empilement, avec omission des ions  $Ag_4I_8^{4-}$ , par souci de clarté, dont la position se trouve précisée par une étoile.

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et le calcul relatif au plan moyen du cycle homopipérazinium dans le cation tricyclique ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43171; 11 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.

tétraèdres par les sommets et les arêtes est à l'origine de profondes distorsions dans les géométries pseudo-tétraédriques des atomes d'argent. Des écarts de  $-13$  à  $+21^\circ$  et de  $-10$  à  $+22^\circ$  s'observent respectivement pour Ag(1) et Ag(2) dans les angles I—Ag—I, au regard de la valeur classique de  $109,5^\circ$  (Tableau 2).

Les liaisons Ag—I présentent des valeurs se situant dans l'intervalle de celles généralement observées. Toutefois la distance Ag(2)—I(1') de 3,126 (4) Å, significativement plus longue que les deux autres distances de 2,898 (4) et 2,941 (4) Å, mettant en jeu un caractère  $\mu_3$ -ponteur de l'atome d'iode, peut paraître relativement élevée pour une tétracoordination de l'argent. L'interaction Ag(2)—Ag(2') de 2,967 (4) Å est très certainement liée à la dissymétrie observée. Ainsi un calcul de la somme des ordres de liaison partiels relatif aux deux atomes métalliques (Brown, Howard-Lock & Natarajan, 1977) conduit à une valeur de 0,92 pour l'atome d'argent Ag(1), comparable à celle observée dans les anions iodoargentates qui se situent entre 0,9 et 1,0, mais de 0,87 pour Ag(2).

Dans l'association de l'iodure d'argent avec l'iode de pipérazinium, Coetzer (1975) a mis en évidence la présence d'atomes d'argent, approximativement plans, formant un pentagone avec une distance Ag—Ag moyenne de 3,25 Å. Une disposition en un cluster tétraédrique de quatre atomes d'argent a été observée dans un complexe entre l'iode d'argent et la pipéridine avec des interactions métalliques dans l'intervalle 2,99–3,09 Å (Ansell, Burkardt & Finnegan, 1969). L'association de quatre atomes d'argent coplanaires en une structure de forme pseudolosange étiré dans la direction d'une de ses diagonales conduisant à une

Tableau 2. Longueurs de liaisons (Å) et angles de valence ( $^\circ$ ) dans l'anion  $Ag_4I_8^{4-}$  et dans le cation  $C_{15}H_{30}N_2^{2+}$

Ag(1)—I(1)	2,898 (4)	Ag(2)—I(1)	2,941 (4)
Ag(1)—I(2)	2,920 (4)	Ag(2)—I(2)	2,806 (4)
Ag(1)—I(3)	2,893 (3)	Ag(2)—I(1')	3,126 (4)
Ag(1)—I(4)	2,798 (4)	Ag(2)—I(3')	2,817 (4)
Ag(1)—Ag(1')	5,680 (4)	Ag(2)—Ag(1)	3,283 (4)
Ag(1)—Ag(2')	3,125 (4)	Ag(2)—Ag(2')	2,967 (4)
I(1)—Ag(1)—I(2)	105,6 (1)	I(1)—Ag(2)—I(1')	121,6 (2)
I(1)—Ag(1)—I(3)	98,4 (1)	I(1)—Ag(2)—I(2)	102,6 (2)
I(1)—Ag(1)—I(4)	118,8 (2)	I(1)—Ag(2)—I(3')	99,0 (2)
I(2)—Ag(1)—I(3)	129,8 (2)	I(2)—Ag(2)—I(1')	105,2 (2)
I(2)—Ag(1)—I(4)	96,3 (1)	I(2)—Ag(2)—I(3')	131,5 (2)
I(3)—Ag(1)—I(4)	109,6 (2)	I(1')—Ag(2)—I(3')	99,2 (1)
C(1)—C(2)	1,562 (51)	C(10)—C(11)	1,576 (44)
C(2)—C(3)	1,553 (55)	C(11)—C(12)	1,515 (49)
C(3)—C(4)	1,520 (52)	C(12)—C(13)	1,540 (50)
C(4)—C(5)	1,477 (47)	C(13)—C(14)	1,539 (47)
C(5)—N(6)	1,540 (38)	C(14)—N(9)	1,520 (39)
N(6)—C(7)	1,616 (36)	N(9)—C(15)	1,555 (37)
C(7)—C(8)	1,537 (40)	C(15)—C(16)	1,543 (44)
C(8)—N(9)	1,546 (38)	C(16)—C(17)	1,549 (43)
N(9)—C(10)	1,555 (37)	C(17)—N(6)	1,495 (36)
C(1)—C(2)—C(3)	109,6 (2,9)	C(8)—N(9)—C(15)	114,5 (2,1)
C(2)—C(3)—C(4)	108,1 (3,0)	C(10)—N(9)—C(14)	111,5 (2,2)
C(3)—C(4)—C(5)	113,1 (2,9)	N(9)—C(10)—C(11)	110,5 (2,2)
C(4)—C(5)—N(6)	111,8 (2,5)	C(10)—C(11)—C(12)	110,0 (2,6)
C(5)—N(6)—C(1)	110,3 (2,2)	C(11)—C(12)—C(13)	109,7 (2,9)
C(1)—N(6)—C(7)	105,2 (2,0)	C(12)—C(13)—C(14)	114,8 (2,7)
C(1)—N(6)—C(17)	105,1 (2,1)	C(13)—C(14)—N(9)	109,2 (2,4)
C(5)—N(6)—C(7)	111,9 (2,0)	C(14)—N(9)—C(15)	111,9 (2,1)
C(5)—N(6)—C(17)	111,8 (2,1)	N(9)—C(15)—C(16)	114,8 (2,3)
N(6)—C(7)—C(8)	113,1 (2,1)	C(10)—N(9)—C(15)	106,9 (2,0)
C(7)—C(8)—N(9)	112,9 (2,3)	C(15)—C(16)—C(17)	111,4 (2,4)
C(8)—N(9)—C(10)	108,0 (2,0)	C(16)—C(17)—N(6)	115,8 (2,3)
C(8)—N(9)—C(14)	104,1 (2,1)	C(17)—N(6)—C(7)	112,1 (2,0)

interaction métallique importante entre les deux sommets opposés situés sur l'autre diagonale est assez surprenante. Des contacts argent—argent, relativement courts de 2,917 et 2,982 Å, ont été également observés par Persson & Holmberg (1982) dans  $Ag_7I_2F_5 \cdot 2,5H_2O$ . Comme le soulignent ces auteurs, des distances inter-ioniques entre  $Ag^I$  très proches de la séparation Ag—Ag de 2,889 Å dans l'argent métallique (Straumanis & Riad, 1965) sont assez fréquentes dans les composés contenant l'argent au degré d'oxydation formel de +1. Les atomes d'iode se situent de part et d'autre du plan métallique I(2) et I(3), au dessus, respectivement à 0,968 (2) et 1,247 (2) Å, I(1) et I(4) en dessous à 0,321 (2) et 2,357 (2) Å. Les distances iode—iode se répartissent dans un large intervalle allant de 4,260 (3) Å [I(2)—I(4)] à 5,295 (2) Å [I(1)—I(1')] et illustrant encore ainsi les contraintes liées à l'association tétramérique.

Bien que BDH-TAI ne soit pas un composé à structure ouverte, on notera les valeurs relativement élevées des facteurs d'agitation thermique des atomes métalliques, illustration probable de la capacité du cation  $Ag^+$  à diffuser dans les conducteurs ioniques à l'argent.

*Le cation*  $[C_{15}H_{30}N_2^{2+}]$ . D'une manière, générale, les longueurs et angles de liaisons observés dans BDH-TAI, relatifs à cet ion tricyclique (Tableau 2, Fig. 2b), s'apparentent à ceux déterminés pour DIHEPTA.

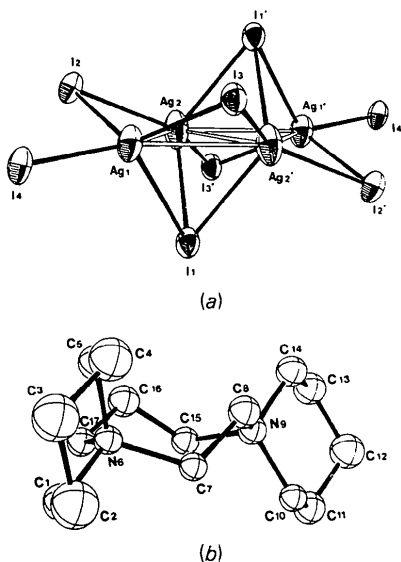


Fig. 2. Géométries de l'anion  $Ag_4I_8^{4-}$  (a) et du cation  $C_{15}H_{30}N_2^{2+}$  (b), obtenues à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes ont une probabilité de 50%.

Comme dans ce dernier, l'existence d'un désordre conformationnel, affectant l'entité dans son ensemble (de Kok & Romers, 1980), se trouve à l'origine de certaines distances et de plusieurs angles irréalistes.

Avec des angles dièdres variant dans l'intervalle 52–61°, les deux cycles pipéridinium présentent une conformation chaise légèrement déformée. Les ensembles C(1), C(2), C(4), C(5) et N(9), C(11), C(12), C(14) en constituent les meilleurs plans moyens.

Le cycle central, de type homopipérazinium, s'observe dans une conformation chaise-croisée approchée qui ne saurait surprendre. En effet au sein des deux familles de conformations du cycloheptane chaise/chaise-croisée et bateau/bateau-croisé, il est communément admis que la forme chaise-croisée représente celle de plus grande stabilité. Celle-ci est mise en évidence par un calcul de plan moyen indiquant une coplanéité approchée des cinq atomes N(6), C(8), N(9), C(15), C(17) et des positions presque équidistantes, de part et d'autre du plan, des deux atomes de carbone C(7) et C(16).

Nous avons reporté dans le Tableau 3 les valeurs des angles dièdres fournies par la détermination structurale et un calcul de mécanique moléculaire selon le programme MM2 (Allinger & Yuh, 1980), comparées à celles relatives à DIHEPTA. Il apparaît très nettement une convergence des résultats de mécanique moléculaire avec un écart maximum entre angles dièdres de 1,3° et une même énergie stérique finale de 147 kJ alors que les deux résolutions par rayons X peuvent présenter des valeurs différant de plus de 10°.

Toutefois, dans BDH-TAI, il est possible de conclure comme pour DIHEPTA, en assimilant N(6) de configuration électronique à six électrons à un atome de carbone, hypothèse du calcul de mécanique moléculaire pour les deux azotes, à l'existence pour le cycle à sept atomes d'un axe d'ordre 2 passant d'une manière approchée par N(9) et le milieu de N(6)–C(17). Cette dichotomie entre les deux atomes d'azote se reflète par un fait conformationnel particularisant le cation tricyclique dans BDH-TAI, au regard de sa structure dans DIHEPTA. En effet on observe une inversion du cycle central qui a pour effet de provoquer l'échange entre situation équatoriale et axiale pour les positions de substitution, sauf celles de nature isoclinale, de même énergie. Il en résulte le transfert de l'atome de carbone C(7) d'une position équatoriale dans DIHEPTA à une position axiale dans BDH-TAI et réciproquement pour l'atome C(17). Le cycle pipéridinium défini par les atomes C(10), C(11), C(12), C(13) et C(14) associé à l'atome d'azote N(9), auquel correspondent des positions isoclinales de substitution, se retrouve dans la même conformation pour BDH-TAI et DIHEPTA. Au contraire, associé à l'inversion du cycle central, on observe pour l'autre cycle pipéridinium C(1), C(2), C(3), C(4), C(5) et N(6) une inversion conformationnelle. Ce phénomène illustre la flexibilité du cation

Tableau 3. Valeurs comparées des angles dièdres du cycle homopipérazinium dans DIHEPTA et BDH-TAI, obtenues par diffraction des RX et selon un calcul de mécanique moléculaire

Les valeurs portées en dernière colonne sont associées à la conformation chaise-croisée idéale du cycloheptane, calculées à partir du programme MM2' de Ivanov & Ōsawa (1984).

	DIHEPTA		BDH-TAI		TC(C <sub>2</sub> )
	RX	MM2	RX	MM2	MM2'
C(7)C(8)N(9)C(15) : $\omega_0$	43,0	43,8	50,7	43,5	38,5
C(8)N(9)C(15)C(16) : $\omega_1$	36,5	35,6	29,1	35,3	38,5
N(9)C(15)C(16)C(17) : $\omega_2$	-93,6	-90,6	-87,8	-90,3	-85,3
C(15)C(16)C(17)N(6) : $\omega_3$	91,7	74,4	80,2	75,3	71,7
C(16)C(17)N(6)C(7) : $\omega_4$	-65,0	-48,5	-55,4	-49,8	-55,7
C(17)N(6)C(7)C(8) : $\omega_5$	67,7	65,8	69,1	66,6	71,7
N(6)C(7)C(8)N(9) : $\omega_6$	-80,5	-92,1	-92,3	-91,9	-85,3

tricyclique qui semble s'adapter à la substitution de I<sup>-</sup> par Ag<sub>4</sub>I<sub>8</sub><sup>-</sup> au sein de la maille cristalline, lorsqu'on passe de DIHEPTA à BDH-TAI. La Fig. 1. montre l'étalement de l'ion organique suivant la direction de l'axe *c* dont la longueur ne diffère que le 0,128 (10) Å au regard de son équivalent dans DIHEPTA, soit un écart relatif inférieur au pourcent.

Alors que la structure de DIHEPTA ne nous permet pas de faire référence à un type classique, celle de BDH-TAI n'est pas sans rappeler le modèle anti-fluorine. Une moins grande dissymétrie entre volume cationique et anionique est très certainement à l'origine de cette évolution d'un composé à l'autre.

Je tiens à exprimer ma gratitude au Professeur Hubert Bodot pour de fructueuses discussions et au Dr Marcel Pierrot, Directeur du Service de Cristallographie de la Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, pour les moyens mis à ma disposition. Je remercie André Baldy, Ingénieur CNRS, dans son assistance technique lors de l'enregistrement des données.

#### Références

- ALLINGER, N. & YUH, Y. (1980). *MM2*. Quantum Chemistry Program Exchange, No. 395. Univ. of Indiana.
- ANSELL, G. B., BURKARDT, L. A. & FINNEGAN, W. G. (1969). *Chem. Commun.* pp. 45–46.
- BROWN, I. D., HOWARD-LOCK, H. E. & NATARAJAN, M. (1977). *Can. J. Chem.* **55**, 1511–1514.
- COETZER, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 622–623.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- ESTIENNE, J. (1986). *Des Halogènes dans les Edifices Moléculaires et Ioniques. Etudes Cristallographiques; Corrélations Structure–Réactivité, Structure–Conductivité; Modèles Structuraux*. Thèse de Doctorat, Univ. de Provence.
- ESTIENNE, J., DAVIDOVICS, G., PIERROT, M., BALDY, A., ROSENBERG, J. & ROBERT, G. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 496–499.
- ESTIENNE, J., PIERROT, M., BALDY, A., ROSENBERG, J. & ROBERT, G. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1478–1480.
- ESTIENNE, J. & ROSENBERG, J. (1986a). *J. Appl. Electrochem.* Accepté pour publication.
- ESTIENNE, J. & ROSENBERG, J. (1986b). *J. Appl. Electrochem.* Sous presse.

- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4-SDP. A Real System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination in Crystallography*. Delft: Enraf-Nonius.
- GELLER, S. (1972). *Science*, **176**, 1016–1019.
- IVANOV, P. M. & ŌSAWA, E. (1984). *J. Comput. Chem.* **4**, 307–313.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KELLER, H. J., KEPPLER, B. & PRITZKOW, H. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1603–1605.
- KOK, A. J. DE & ROMERS, C. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1887–1893.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- OWENS, B. B., CHRISTIE, J. H. & TIEDEMAN, G. T. (1971). *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1144–1147.
- PERSSON, K. & HOLMBERG, B. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1065–1070.
- PETERS, K., OTT, W. & VON SCHNERING, H. G. (1982). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 697–698.
- ROSENBERG, J. (1983). *Etude des Propriétés Electrochimiques de Systèmes à Base d'Ionènes Lineaires et d'Iodures d'Argent. Application à l'Etude d'un Générateur Tout Solide Conducteur par l'Ion Ag<sup>+</sup>*. Thèse de Doctorat, Univ. de Franche-Comté.
- STRAUMANIS, M. E. & RIAD, S. M. (1965). *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* **233**, 964–967.
- THACKERAY, M. M. & COETZER, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2341–2342.
- THACKERAY, M. M. & COETZER, J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 71–75.

*Acta Cryst.* (1986). **C42**, 1516–1518

## Structure of Acetylacetonato(carbonyl)bis(tricyclohexylphosphine)rhodium(I)

BY GERALD B. ANSELL AND SUSAN LETA

Corporate Research—Analytical Science Laboratory, Exxon Research and Engineering Company, Corporate Research—Science Laboratories, Route 22 East, Clinton Township, Annandale, New Jersey 08801, USA

AND ALEXIS A. OSWALD AND EDMOND J. MOZELESKI

Corporate Research—Science Laboratory, Exxon Research and Engineering Company, Corporate Research—Science Laboratories, Route 22 East, Clinton Township, Annandale, New Jersey 08801, USA

(Received 4 November 1985; accepted 12 May 1986)

**Abstract.**  $[Rh(C_5H_7O_2)(C_{18}H_{33}P)_2(CO)]$ ,  $M_r = 790.9$ , triclinic,  $P1$ ,  $a = 10.449$  (2),  $b = 11.968$  (2),  $c = 19.469$  (4) Å,  $\alpha = 71.13$  (0.01),  $\beta = 71.11$  (0.01),  $\gamma = 67.29$  (0.01)°,  $V = 2069.3$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m$  not measured,  $D_x = 1.269$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(Mo K\alpha) = 0.70173$  Å,  $\mu = 5.154$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 848$ ,  $T = 293$  (2) K,  $R = 0.060$  for 4491 observed reflections  $[(F_o)^2 > 2.0\sigma(F_o)^2]$ ,  $\sin\theta \geq 0.05$ . The complex has a central Rh atom in a slightly tetrahedrally distorted planar four-coordinate environment with the pairs of *trans* positioned tricyclohexylphosphine (Cy<sub>3</sub>P) ligands, the enolate O of the non-chelated acac ligand and C of the linear carbonyl ligand. Rh—C = 1.786 (9), Rh—O = 2.052 (5), Rh—P(1) = 2.361 (2), Rh—P(2) = 2.348 (2) Å.

**Introduction.** The title compound is an intermediate in the *in situ* synthesis of Cy<sub>3</sub>P/Rh complex catalysts used during hydroformylation processes.

**Experimental.** Material derived *via* the ligand exchange of rhodium dicarbonyl acetylacetonate with excess tricyclohexylphosphine; crystallized from toluene under dry nitrogen. Data collected on an Enraf-Nonius

CAD-4 diffractometer; structure solved with the *SDP* package (Frenz, 1982) on a PDP 11/60 computer. Atomic scattering factors from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). During the least-squares

Table 1. *Crystal data and experimental parameters*

Crystal shape and size	~0.3 × 0.25 × 0.1 mm, mounted in glass capillary
Absorption corrections applied (max./min. values)	$\psi$ scan, $\mu = 5.154$ cm <sup>-1</sup> (1–0.97)
Number of reflections used for cell constants	25
$\theta$ range for cell constants	10.2–18.4°
Max. $\theta$ for data collection	30°
Scan mode	$\omega$ - $\theta$
Scan speed	2–13° variable speed
Range of $hkl$ measured	$h = (-11, +11)$ $k = (-13, +13)$ $l = (-2, -26)$ (up to limit of 12 859 reflections)
Standard reflections (variations)	5, 1, 10 155 318
Decay correction	<3% <3% <5%
Number of unique reflections measured	2.2% throughout correction period 10 359
Number of observed reflections	4491 $[ F_o ^2 > 2\sigma(F_o)^2]$ ; $\sin\theta > 0.05$
Hydrogen atoms	Calculated positions. Not refined.
Parameters refined (LS based on $F$ )	433; Rh, P, C, O (all anisotropic), scale factor
Final $R$	0.060
Final $wR$	0.074
$S$	1.008
Final $d/\sigma$	< 0.02
Max. height of final difference electron density map	0.21 e Å <sup>-3</sup>

0108-2701/86/111516-03\$01.50

© 1986 International Union of Crystallography