

Fig. 3. The arrangement of chains and their bonding.

The configuration of the phosphorus and oxygen atoms belonging to the  $\text{HPO}_3^{2-}$  group in this compound and in the structure of phosphorous acid (Furberg & Landmark, 1957) have been found to be very similar (Table 4.). In the latter compound the position of the hydrogen atom in the corner of a deformed tetrahedron  $\text{HPO}_3$  was determined by neutron diffraction (Loopstra, 1958). Thus, there is good reason to assume that a hydrogen atom completes the deformed tetrahedral coordination of the  $\text{HPO}_3^{2-}$  group in the structure of  $\text{CuHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

*Acta Cryst.* (1969). B25, 231

## Liaisons de Superposition des Molécules Cycliques

PAR JACQUES GAULTIER, CHRISTIAN HAUW ET M. BRETON-LACOMBE

*Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, France*

(Reçue le 18 mars 1968)

Certain cyclic molecules possessing a similar topology are very different with regard to their chevron or stacking structures. These differences in structure reveal the non-identical properties of the electronic configuration of these molecules. The superposition is linked to the existence in the structure of  $\pi$  electron clouds and a bonding group or polar atom. The close-packing conditions are satisfied. Application of Hartman & Perdok's periodic bond chain theory proves the existence of very energetic bonds; these bonds are charge-transfer interactions and in extreme cases polar interactions. These compounds of stacked molecules are self-complex and are not fundamentally different from common complexes. The existence of these self-complexing cases in certain chemical series implies other complexation cases between non-identical molecules. The stacking bonds explain certain mechanical or physical properties and certain chemical reactions in solution. With these results one can form hypotheses concerning the mechanism of the biological activity of certain therapeutic agents.

L'organisation cristalline des composés appartenant à certaines séries chimiques comme purines et pyrimidines, naphthoquinones  $\alpha$  et  $\beta$ , hydroxy-coumarine, an-

Since the oxygen atoms from the group  $\text{HPO}_3^{2-}$  belong to three different octahedra  $\text{Cu}[\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ , the octahedral chains are linked with each other by means of the group  $\text{HPO}_3^{2-}$  and this accounts for the sparing solubility of this compound. It means that this compound is a coordination polymer.

The results of the structure analysis have shown a close resemblance between the crystal structures  $\text{CuHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Gattow, 1958) and  $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Zemann & Zemann, 1962). In these three structures, a deformed octahedron about the copper atom represents the coordination polyhedron. In  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , the four short Cu—O distances, occupied by the oxygen atoms from the three  $\text{SeO}_3$  groups and from the water molecule are: 1.98, 1.97, 1.94 and 1.94 Å ( $\text{H}_2\text{O}$ ), respectively. The Cu—O( $\text{H}_2\text{O}$ ) distances directed toward the vertices of the octahedra are 2.27 and 3.21 Å. In  $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , the distances in the square planar coordination are as follows: 1.99, 1.79, 1.93, and 1.97 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) Å. The two longer bonds are 2.35 and 3.34 Å.

## References

- DALY, J. J., STEPHENS, F. S. & WHEATLEY, P. J. (1963). Monsanto Research S.A. Final Report No 52.  
 FURBERG, S. & LANDMARK, P. (1957). *Acta Chem. Scand.* **11**, 1505.  
 GATTOW, G. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 377.  
 HANIC, F. (1964). *Čs. Čas. Fys.* **14**, 205.  
 LOOPSTRA, B. O. (1958). *X-ray and Neutron Diffraction Investigation of Calcium Hypophosphite and Phosphorous Acid*. Thesis, Univ. of Amsterdam.  
 NASSLER, J. (1964). *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 356.  
 ZEMANN, A. & ZEMANN, J. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 698.

thraquinones  $\alpha$  et méso, et quelques dérivés du naphthalène est caractérisée par l'empilement des molécules en colonnes à axes parallèles. Ce 'stacking' doit être rap-

proché de celui que l'on observe dans les complexes classiques du type quinhydrone (Sakurai, 1965) et qui a fait l'objet des observations de Prout & Wallwork (1966).

Il peut être défini sommairement ainsi:

– la superposition des molécules résulte presque toujours d'une translation courte du réseau ou d'un centre de symétrie entre plans; les liaisons C–C de 2 cycles superposés sont donc parallèles.\*

– la distance des plans moléculaires est inférieure à 3,60 Å.

– la normale au plan des molécules est peu inclinée par rapport à l'axe de la pile (de 15° à 45°) et les molécules se recouvrent donc sur une portion impor-

tante de leur surface; la Fig. 1 illustre quelques modes de recouvrement.

Dans le cas extrême du graphite les plans moléculaires sont normaux à l'axe d'empilement; l'équidistance (3,35 Å) est plus faible que dans la plupart des structures à superposition.

### Compacité et recouvrement moléculaire

#### (1) Les molécules à noyaux benzénique condensés

(a) La condition d'assemblage compact des molécules organiques plates se traduit par deux modes d'arrangement selon la forme générale des molécules:

– les grandes molécules de forme discoïdale (telles l'ovalène, le coronène, le benzpéridène *etc.*), et, cas limite, le graphite, présentent le phénomène de superposition.

– par contre benzène, naphthalène, anthracène et d'une manière générale les molécules polycycliques de forme

\* Ce phénomène persiste si la superposition est introduite par un élément de symétrie autre qu'un centre ou une période, par exemple un axe hélicoïdal  $2_1$  dans l'hydroxy-coumarine (Gaultier & Hauw, 1966).

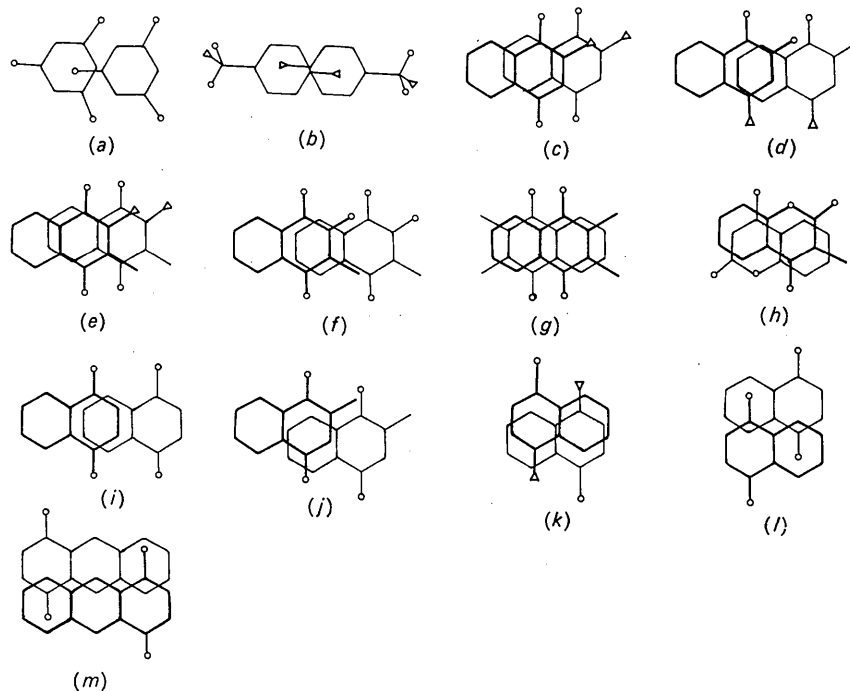


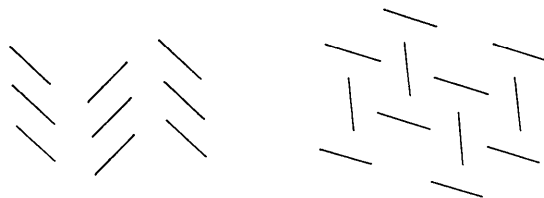
Fig. 1. Quelques modes de recouvrement.

- (a) Phloroglucinol (Maartmann-Moe, 1965)  
 (b) Sulfanilamide  $\beta$  (Alléaume & Decap, 1965)  
 (c) Amino-2 naphthoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1968a)  
 (d) Amino-4 naphthoquinone-1,2 (Aimé, Gaultier & Hauw, 1968)  
 (e) Chloro-2 amino-3 naphthoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1965b)\*  
 (f) Phtiocol (Gaultier & Hauw, 1965c)  
 (g) Diméthyl-2,3 naphthoquinone-1,4 (Breton-Lacombe, 1967)  
 (h) Bromo-3 hydroxy-4 coumarine (Gaultier & Hauw, 1965d)  
 (i) Naphthohydroquinone (Gaultier & Hauw, 1967)  
 (j) Méthyl-2 naphthohydroquinone et chlorhydrate de méthyl-2 amino-4 naphthol-1 (Gaultier & Hauw, 1968b)  
 (k) Naphthionate de sodium tétrahydraté (Brown & Corbridge, 1966)  
 (l) Naphthoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1965a)  
 (m) Anthraquinone-1,4 (Alléaume, 1962)

\* Ce mode de recouvrement est unique pour tous les halogéno-2 naphthoquinone-1,4 quelque soit la nature, la répartition et le nombre de liaisons dirigées de la structure.

linéaire présentent le type de structure dit 'en chevrons'.

– le mode intermédiaire est présenté par le pyrène pour lequel les molécules sont couplées autour des centres de symétrie et les bimères formés sont assemblés en chevrons.



Le recouvrement semble être un moyen 'd'économiser' l'espace pour les molécules non substituées à noyaux condensés de forme discoïdale.

(b) Le graphite représenterait le cas limite de ces molécules. Son coefficient de compacité, selon la définition de Kitaigorodskii (1961), est très élevé (0,89); cependant le recouvrement observé n'est pas celui qui correspond théoriquement au coefficient de compacité maximum: on doit envisager dans ce cas, où un atome est superposé à un atome du lit précédent, des liaisons dirigées mettant en jeu les orbitales  $\pi$ .

Dans les structures à recouvrement, ce type graphitique ne se trouve jamais exactement,\* mais les liaisons carbone-carbone des cycles superposés restent parallèles entre elles: on pourrait penser que les tensions latérales auxquelles sont soumises les molécules, du fait de l'interaction entre piles parallèles, déplacent les molécules en dehors des positions graphitiques sans pour autant les désorienter; le déplacement maximum d'un plan sur l'autre est 0,8 Å et ne représente qu'une déviation angulaire de 13° par rapport à la normale aux cycles.

## (2) Les petites molécules cycliques

Le 'stacking' paraît être un caractère permanent de l'organisation cristalline de certaines petites molécules cycliques. On peut ainsi opposer des composés de topologies moléculaires très voisines tels anthracène et anthraquinones, naphthalène et naphthoquinones, constituant respectivement des arrangements en chevrons et par recouvrement.

Cette opposition entre les deux types de structure ne résulte, apparemment, ni d'une différence de symétrie (les molécules libres et cristallines d'anthraquinone méso et d'anthracène ont même symétrie), ni d'un effet

\* Sauf violanthrones (Bolton & Stadler, 1964; Bolton, 1964).

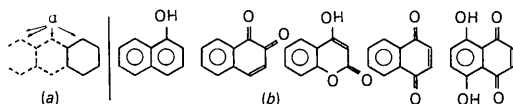


Fig.2. Séries chimiques présentant le phénomène de superposition.

des 'cycles potentiels' ébauchés par les liaisons C=O, C-OH ou C-NH<sub>2</sub> (le  $\beta$ -naphthol prend une structure du type naphthalène, l' $\alpha$ -naphthol une structure du type naphthoquinone).

La condition de potentiel énergétique minimum entraîne pour l'anthracène, qui ne présente aucune liaison dirigée importante, une structure en chevrons de forte compacité 0,722. Toute autre solution plus compacte serait de potentiel plus élevé.

Cette même condition entraîne pour l'anthraquinone méso (Murty, 1960), de même forme et même volume moléculaires, une structure à superposition de compacité plus élevée encore (0,765). Toute autre solution moins compacte serait de potentiel plus élevé. La présence de groupements polaires fait donc la différence avec la structure de l'anthracène.

Le 'stacking' résulterait donc d'une configuration électronique particulière de la molécule. Pour certaines molécules cette configuration semble se conserver en dehors de toute condition d'assemblage compact cristallin. Ainsi les molécules puriques et pyrimidiques dont les structures cristallines présentent des empilements caractéristiques peuvent former en solution des bimères sandwichs de même forme, le pyrène des excimères, la rhodamine b et les thiazines des agrégats de molécules parallèles.

## Caractères de l'empilement compact des molécules rigides

### (1) Aspect chimique, la constitution moléculaire

Les superpositions moléculaires sont liées à la présence simultanée dans la structure de deux facteurs:

- un enchainement à circulation  $\pi$  (noyaux phényle, naphthyle . . . hétérocycles . . .).
- au moins une liaison, ou un groupement, ou un atome polaire.

A ce point de vue les cristaux des complexes moléculaires et les cristaux mono-moléculaires à stacking ne sont pas différents.

Dans le premier cas s'inscrivent par exemple les complexes pérylène – fluoranyle (Hanson, 1963), quinhydrone (Sakurai, 1965), halogénophénols-benzoquinone (Shipley & Wallwork, 1967a, b), anthracène-tétracyano quinodiméthane (Williams & Wallwork, 1968) où les deux facteurs sont répartis entre deux molécules non identiques.

Dans le second cas s'inscrivent les 'autocomplexes' des séries chimiques citées précédemment où les deux facteurs sont présents dans la même molécule: ces composés bi- ou tricycliques sont constitués soit par un noyau résonant porteur de groupements polaires (cas des naphthoquinones), soit par un noyau résonant juxtaposé à un enchainement quinonique (naphthoquinones, anthraquinones) ou à un hétérocycle (coumarines).

Dans ce cas il faut noter que la position de l'élément polaire est déterminante:

- le phénomène de superposition s'observera le plus souvent si cet élément occupe l'une des positions  $\alpha$ ,

Fig. 2(a); il persistera si un ou plusieurs groupements semblables sont présents *aussi* dans la molécule; les formules développées Fig. 2(b) illustrent cette proposition.

— le phénomène ne se produira généralement pas si toutes les positions  $\alpha$  sont libres de groupement: ainsi, le  $\beta$ -naphtol et l'acide  $\beta$ -naphtoiqne présentent une structure en chevrons alors que l' $\alpha$ -naphtol et l'acide  $\alpha$ -naphtoiqne présentent une structure à superposition.

Un petit nombre de structures font exception à la règle précédente. Nous citerons les phénols pour lesquels l'absence de stacking serait d'origine électronique et les molécules qui possèdent un substituant encombrant sur un carbone tétraédrique [par exemple le sulfonate de sodium de la méthyl-2-dioxotétraline, l'une des vitamines K3 (Gautier & Hauw, 1968c)].

### (2) Aspect géométrique

Les conditions de l'empilement compact seront réalisées si les centres atomiques des deux molécules superposées se placent dans les zones dont la projection est représentée sur la Fig. 3(b).

La position  $A'$ , celle du type théoriquement le plus compact, correspond à une équidistance relativement faible entre plans moléculaires (3,39 Å),\* les positions  $A''$  et  $A'''$  à une équidistance légèrement supérieure (3,43 Å); la position  $B$  de l'organisation graphitique ne remplit pas les conditions de l'empilement compact.

La plupart des structures examinées ici sont conformes au schéma 3(b). Un petit nombre fait exception et présente le type de superposition graphitique; on peut citer le phloroglucinol [Fig. 1(a)] dont la faible compacité ( $d=3,68$  Å) s'explique par le nombre très élevé de liaisons hydrogène. On peut citer aussi le sulfanilamide  $\beta$  [Fig. 1(b)] et la violanthrone, de fortes compacités ( $d=3,38$  et 3,45 Å) pour lesquels il faut invoquer l'intervention directrice des orbitales  $\pi$ .

### (3) Aspect cristallographique, le faciès

Les cristaux que nous avons examinés présentent sans exception un faciès très allongé *dans la direction des colonnes moléculaires*, que les molécules soient liées ou non par liaisons hydrogène latérales, par liaisons par transfert de charge du type  $C-Br \cdots O$ , ou par toutes autres liaisons fortes.

Les empilements jouent donc le rôle des periodic bond chains (P.B.C.) de Hartman & Perdok (1952); à ce point de vue les liaisons de superposition favoriseraient la croissance des cristaux mieux que les P.B.C. constituées par les liaisons hydrogène latérales ne semblent le faire.

Nous prendrons comme exemple les dérivés aminés de la naphtoquinone-1,4 et les dérivés de la coumarine; dans le premier cas les cristaux se présentent sous la forme de minces 'lattes' très allongées, dans le second cas sous forme de longs prismes 'épais' (Fig. 4).

\*. On admet 1,75 Å pour le rayon de van der Waals de l'atome de carbone.

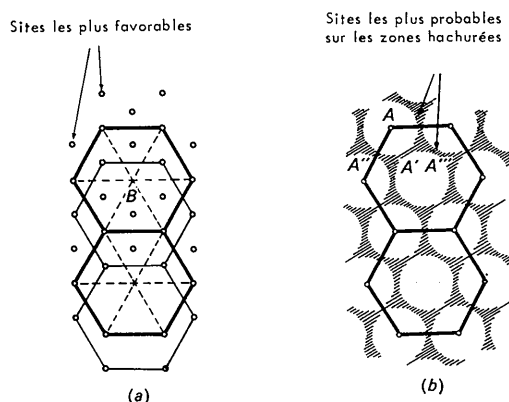


Fig. 3. Les modes de superposition compacte proposés par la géométrie des molécules bicycliques.

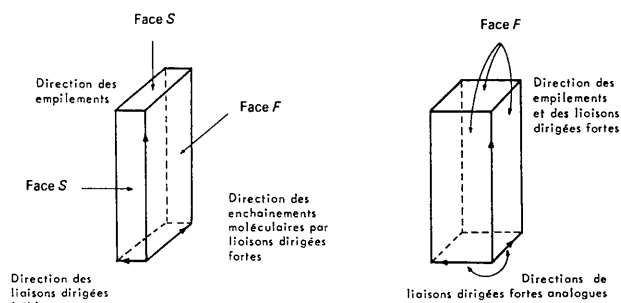


Fig. 4. Morphologie de monocristaux des dérivés de l'aminé-2 naphtoquinone-1,4 et de l'hydroxy-4 coumarine.

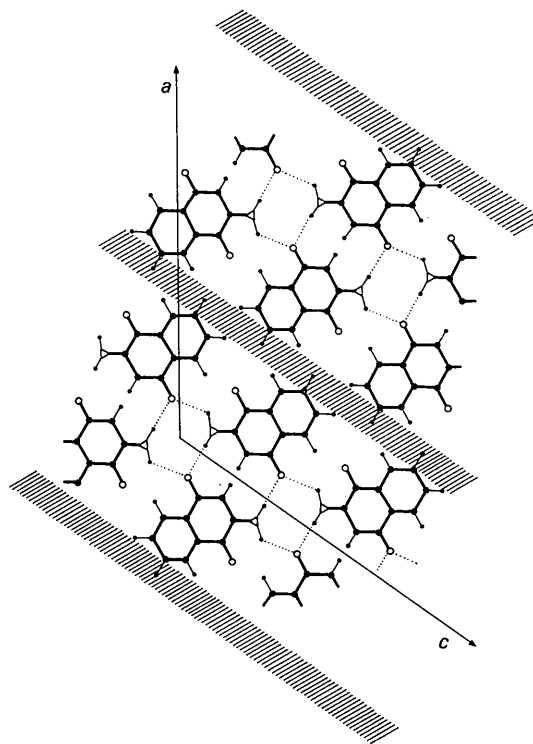


Fig. 5. Amino-2 naphtoquinone-1,4 : le 'feuillelet' moléculaire. Sont hachurées les zones de liaisons intermoléculaires faibles.

La morphologie des monocristaux est spécifique du type de cohésion. Ainsi la face (100) d'aplatissement de l' amino-2-naphtoquinone (Gaultier & Hauw, 1968a) est une face *F* dont les P.B.C. sont: les empilements de

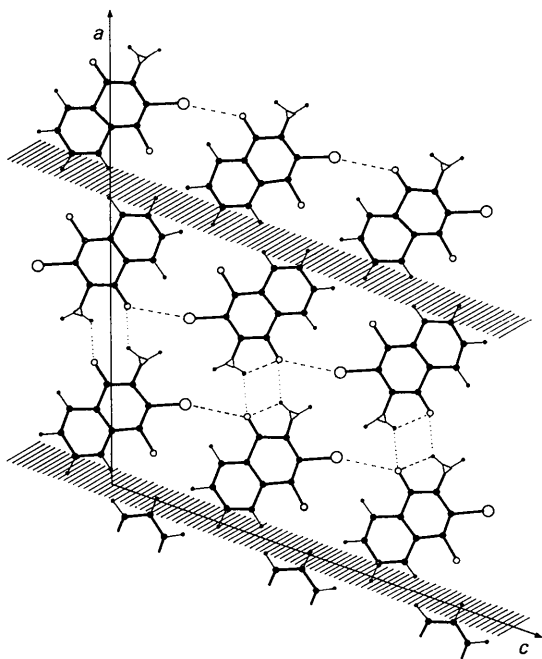


Fig. 6. Bromo-2 amino-3 naphtoquinone-1,4 : le 'feuille' moléculaire.

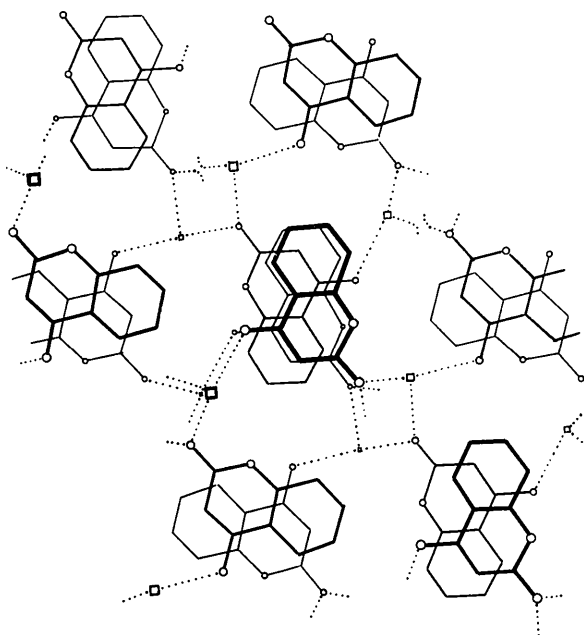


Fig. 7. Hydroxy-4 coumarine : la répartition des liaisons hydrogène. Projection de la structure sur le plan d'une molécule de la pile.

molécules dans la direction [010] d'allongement, les liaisons hydrogène  $NH \cdots O$  (ou les liaisons  $CX \cdots O$  par transfert de charge pour les dérivés halogénés) dans la direction [001]. Ces P.B.C. constituent des feuillets structuraux qui s'empilent dans la direction [100] et la cohésion entre feuillets ne relève que de contacts de van der Waals. (Figs. 5 et 6).

Les faces du cristal d'hydroxy-coumarine sont toutes des faces *F*. Les liaisons hydrogène  $OH \cdots O$  forment un réseau assurant la cohésion dans les trois directions; l'axe d'allongement est celui des empilements et aussi celui de liaisons hydrogène (Fig. 7).

Ces liaisons de superposition doivent donc être classées parmi les liaisons à caractère directionnel qui mobilisent une énergie importante.

#### Nature des liaisons de superposition

Elles ne sont vraisemblablement pas de nature différente de celles décrites par Mulliken (1952) et observées notamment par Fritchie (1966) entre les ions T.N.C.Q.,\* où la très faible distance (3,26 Å) entre ions caractérise l'existence de transfert de charge entre donneur et accepteur par recouvrement des orbitales moléculaires de même énergie, ce transfert justifiant la très forte conductivité du cristal. Des interactions de nature électrostatique peuvent intervenir également; la plupart des molécules envisagées ont en effet un moment dipolaire non négligeable. Enfin Prout & Wallwork (1966) ont admis une induction possible entre groupe carbonyle et cycle phényle.

(a) En série polyquinonique et coumarinique l'analyse des conformations moléculaires que nous avons faite montre que les noyaux phényle, naphthyle *etc.* gardent toujours leur individualité par rapport au cycle oxygéné. Les modes de recouvrement observés n'infirment pas cette 'indépendance' des 2 parties de la molécule:

- dans un premier type, le cycle quinone (ou l'hétérocycle) est largement superposé au cycle phényle de la molécule précédente.

- dans un deuxième type un groupement carbonyle ( $C=O$ ) est superposé au diamètre d'un cycle phényle.

Nous n'observons jamais de large recouvrement cycle phényle à cycle phényle ou cycle quinone à cycle quinone. Tout se passe comme si la molécule était constituée de deux parties distinctes: une partie donneur d'électrons, une partie accepteur, condition nécessaire à l'établissement du transfert de charge. Cette condition expliquerait l'absence de superpositions moléculaires par transfert dans la benzoquinone et dans les phénols.†

On remarquera que ces cas d'auto-complexion ne sont donc pas différents des cas de complexion entre molécules non identiques étudiés et définis, entre autres

\* Méthylphénazinium - tétracyanoquinodiméthane.

† Superpositions dans le catéchol et le phloroglucinol, mais avec des distances de 3,70 et 3,80 Å.

auteurs, par Wallwork; on peut même envisager pour certains auto-complexes comme naphthoquinone, anthraquinone ou dibromo-anthraquinone des interactions dipole-dipole induit entre les doubles liaisons C=O et les cycles phényles, interactions que Wallwork a prévu dans les complexes phénol-benzoquinone.

(b) En série naphthalénique (naphthoquinone, aminonaphthol) la superposition est du premier type et se fait toujours entre cycle phényle et cycle oxygéné. Il semblerait que l'on puisse distinguer encore deux parties dans la molécule; le rapprochement phticol-naphthoquinone en est l'illustration [Fig. 1(f) et (i)].

#### Remarque

(a) Le couplage des orbitales  $p_z$  des atomes de carbone et d'oxygène du groupement hydroxyle (ou d'azote du groupement amine) reste faible et à cet égard il semble que l'on doive considérer l'atome d'azote ou d'oxygène plutôt que le groupement C-OH ou C-NH<sub>2</sub>. Ces atomes de configuration  $sp^2$  pourront créer des 'liaisons  $\pi$ '; celles-ci mettront en jeu l'orbitale  $p_z$ , décrivant le doublet, perpendiculaire au plan C-OH ou C-NH<sub>2</sub> et contribueront donc à la superposition. On observera le plus souvent l'atome sur l'axe d'un cycle (c'est le cas du phloroglucinol et du sulfanilamide  $\beta$ ) ou encore superposé à une liaison C=C (c'est le cas du catéchol et de tous les dérivés aminés de la naphthoquinone-1,4). [Fig. 1(c) et (e)].

(b) Au contraire le fort couplage du carbone et de l'oxygène rend prééminent le rôle du groupement C=O [Fig. 1(l) et (m)]; si l'atome d'oxygène quinonique intervient ce sera par l'intermédiaire des doublets  $\sigma$ : les liaisons s'établiront dans le plan moléculaire et ne contribueront pas à la superposition; c'est le cas du chloranyle (Chu, Jeffrey & Sakurai, 1962).

(c) Les molécules envisagées ici présentent un moment dipolaire notable ( $\mu = 5,7$  D pour la naphthoquinone-1,2). Dans certains cas de charges bien localisées, la *p*-nitroaniline par exemple, les interactions électrostatiques pourraient rendre compte du stacking par centres d'inversion. Par contre, elles ne peuvent suffire à expliquer les cas beaucoup plus nombreux où le stacking résulte d'une translation.

#### Conclusions

Les cas de complexion ont été découverts pour la plupart à l'occasion de travaux de chimie portant sur les solutions. Des analyses radiocristallographiques, développées postérieurement, ont permis certaines observations sur la nature et les modalités du phénomène; cependant les résultats obtenus selon cette démarche restent fragmentaires car la plupart des associations ne se forment que dans certaines conditions de 'milieu' bien déterminées, si bien que l'obtention des complexes cristallisés est le plus souvent empirique. En revanche la mise en évidence par voie cristallographique d'un phénomène général d'auto-complexion pour certains

types de molécules est plus prometteuse; cette auto-complexion implique en effet la possibilité de formation d'hétérocomplexes sous certaines conditions électroniques, celles que nous avons essayé de préciser pour les molécules cycliques. Ainsi, on peut prévoir sur les bases des données précédentes la formation d'hétérocomplexes de la naphthoquinone et de ses dérivés avec des molécules cycliques comme l'hydroquinone, la naphthoquinone, la naphtylamine, le pyrrole, etc.; nous avons pu préparer un certain nombre de ces complexes pour lesquels les analyses cristallographiques sont en cours.

L'intérêt des liaisons de superposition se marque de façons différentes selon le milieu dans lequel elles interviennent:

- dans le cristal elles rendent compte de certaines propriétés physiques et mécaniques comme conductivité ou clivage.

- en solution elles expliquent certaines réactions comme l'addition sur les doubles liaisons conjuguées ou la photodimérisation des acènes.

Les idées actuelles sur le mécanisme de l'activité biologique attire l'attention sur les phénomènes de fixation qui pourraient être responsables de l'activation de certaines molécules cycliques 'in vivo'; à ce titre les liaisons de superposition par transfert de charge sont un fait nouveau en pharmacologie où, encore récemment, seules les liaisons hydrogène étaient prises en considération.

C'est ce centre d'intérêt auquel nous nous attachons particulièrement: un certain nombre d'hypothèses basées sur l'existence probable de liaisons de superposition (molécule active-récepteur) ont été émises et ont permis d'obtenir des résultats prometteurs, par exemple la mise en évidence de nouvelles vitamines et antivitaminaires K de synthèse (à paraître).

#### Références

- AIME, S., GAULTIER, J. & HAUW, C. (1969). À paraître.  
 ALLEAUME, M. (1962). Thèse, Bordeaux.  
 ALLEAUME, M. & DECAP, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 731.  
 BOLTON, W. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1020.  
 BOLTON, W. & STADLER, M. P. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1015.  
 BRETON-LACOMBE, M. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 1024.  
 BROWN, C. J. & CORBRIDGE, D. E. C. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 485.  
 CHU, S.S.C., JEFFREY, G.A. & SAKURAI, T. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 661.  
 FRITCHIE, C. J. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 892.  
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965a). *Acta Cryst.* **18**, 179.  
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965b). *Acta Cryst.* **19**, 585.  
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965c). *Acta Cryst.* **19**, 919.  
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965d). *Acta Cryst.* **19**, 927.  
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 646.  
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 1016.  
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1968a). Sous presse.  
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1968b). Sous presse.

- GAULTIER, J. & HAUW, C. (1968c). À paraître.  
 HANSON, A. W. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1147.  
 HARTMAN, P. & PERDOK, W. G. (1952). *Proc. Akad. Amsterdam*, **B55**, 134.  
 KITAODGORISKII, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York.  
 MAARTMANN-MOE, K. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 155.  
 MULLIKEN, R. S. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 811.  
 MURTY, B. V. R. (1960). *Z. Kristallogr.* **113**, 445.  
 PROUT, C. K. & WALLWORK, S. C. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 449.  
 SAKURAI, T. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 320.  
 SHIPLEY, G. G. & WALLWORK, S. C. (1967a). *Acta Cryst.* **22**, 585.  
 SHIPLEY, G. G. & WALLWORK, S. C. (1967b). *Acta Cryst.* **22**, 593.  
 WILLIAMS, R. M. & WALLWORK, S. C. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 168.

*Acta Cryst.* (1969). **B25**, 237

## The Crystal Structure of YB<sub>66</sub>\*

BY STEPHANIE M. RICHARDS† AND JOHN S. KASPER

*General Electric Research and Development Center, Schenectady, N.Y. U.S.A.*

(Received 21 November 1967)

The crystal structure of the compound YB<sub>66</sub> has been determined by single-crystal techniques utilizing X-ray intensities measured by a scintillation counter. The crystal system is cubic with  $a=23.440$  ( $\sigma=0.006$ ) Å; the space group is  $Fm\bar{3}c$  ( $O_h^2$ ). There are approximately 1584 boron atoms and 24 yttrium atoms in the unit cell. The majority of the boron atoms (1248) are contained in thirteen-icosahedron units of 156 atoms each – a thirteen-icosahedron unit is a cluster of twelve B<sub>12</sub> icosahedra grouped around a thirteenth. Bonds connecting boron atoms within icosahedra range in length from 1.719 Å to 1.855 Å. The shortest intericosahedral bond is 1.624 Å; the longest is 1.823 Å. The remaining boron atoms are statistically distributed in channels that result from the packing of the thirteen-icosahedron units and form non-icosahedral cages. The yttrium atoms partially occupy sites in the channels and coordinate with the cage borons and the icosahedral borons surrounding them. The yttrium–boron bond lengths are in the range of 2.691–2.768 Å.

### Introduction

Among the large number of binary borides that are now known there occurs a variety of stoichiometries; and some metals, such as the rare-earths and yttrium, form an extensive series of borides. Thus, the following compounds are formed by yttrium: YB<sub>2</sub>, YB<sub>4</sub>, YB<sub>6</sub> and YB<sub>12</sub> (Post, 1964). The compound YB<sub>12</sub> is a representative of the phases with the highest boron to metal ratio that have been generally encountered. A phase with a much higher boron content, however, was discovered in 1958 by Seybolt (1960) during a study of boron-rich yttrium alloys. Its range of composition was found to be limited to only one to two atomic per cent yttrium. It was difficult to establish a precise formula for the compound and consequently the compound has been designated sometimes as YB<sub>70</sub> and sometimes as YB<sub>100</sub>. As a result of our structure study, we believe the most appropriate formulation is YB<sub>66</sub>.

Preliminary studies by one of us (J.S.K.) established that the compound was face-centered cubic with an approximate  $a$  of 23.5 Å.

Following Seybolt's discovery, other examples of this phase or similar phases with rare-earth metals or plutonium have been reported by various workers. A material described as YB<sub>70</sub> was tentatively assigned a tetragonal cell with  $a=11.75$  Å,  $c=12.62$  Å (Lundin, 1961). La Placa has prepared borides of Ho, Tb and Yb with approximate composition MB<sub>70</sub> that are face-centered cubic with  $a=23.50$  Å (Post, 1964). Smith & Gilles (1964) have produced compounds which are considered to be YbB<sub>100</sub> and GdB<sub>100</sub> and which have diffraction patterns similar to YB<sub>66</sub>. Eick (1965) has reported on the existence of the phase PuB<sub>100</sub>.

All the substances cited above apparently have either the same structure as YB<sub>66</sub> or closely related structures, judging from the similarity of diffraction patterns. In the light of the complete structure analysis being reported here, it seems likely that all the compounds are similar in a major feature of the structure – the occurrence of a boron network resulting from the preservation of icosahedral packing to a high degree. It is quite possible, however, that in separate cases the ratio of metal atoms to boron atoms may vary. Further complete structure analyses would need to be done for

\* The major portion of this study was extracted from a thesis submitted by one of us (S.M.R.) to the Graduate School of Rensselaer Polytechnic Institute in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in the Department of Chemistry.

† Present address: McArdle Laboratory University of Wisconsin, Madison, Wisconsin.