

Structure Cristalline et Moléculaire du Di-*p*-nitrobenzoate du Triméthyl-1,8,8 Bicyclo[3.2.1]octanediol-2 β ,4 β , C₂₅H₂₆N₂O₈

PAR FRANÇOIS BRISSE, AVIVA BATTAT, SERGE PÉREZ, HENRI FAVRE ET JEAN-CLAUDE RICHER

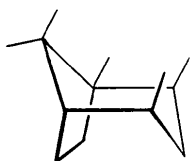
Département de Chimie, Université de Montréal, CP 6210, Succursale A, Montréal, Canada H3C 3V1

(Reçu le 27 septembre 1976, accepté le 26 octobre 1976)

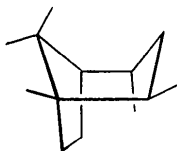
Crystals of the bis-*p*-nitrobenzoate of 1,8,8-trimethylbicyclo[3.2.1]octane-2 β ,4 β -diol, C₂₅H₂₆N₂O₈, are monoclinic, space group *P*2₁, with two independent molecules in the asymmetric unit. The unit-cell dimensions are: $a = 14.086(15)$, $b = 24.496(9)$, $c = 7.109(3)$ Å and $\beta = 99.86(10)^\circ$. The 70 atoms of the structure were found by direct methods. An anisotropic least-squares refinement led to a final *R* value of 0.087 for the 2725 independent reflexions having $I/\sigma(I) \geq 2.2$. The molecules have the cyclohexane chair conformation. If there were no methyl group at C(1), each molecule would have a mirror plane of symmetry and the two molecules in the asymmetric unit would be related to each other by a centre of symmetry.

Introduction

A la suite des travaux de Favre & Richer (1959) décrivant la synthèse et les propriétés du triméthyl-1,8,8 bicyclo[3.2.1]octanediol-2 β ,4 β et lui attribuant la conformation chaise (1 chaise), Levisalles (1960) faisait remarquer dans un article de revue sur les formes bateaux, qu'en se basant sur les propriétés décrites pour ce diol, obtenu par hydrogénation catalytique de la dicétone correspondante, il était possible de prétendre que ce composé existait sous forme bateau (1 bateau).



(1 chaise)



(1 bateau)

C'est afin de lever cette ambiguïté que l'examen par diffraction des rayons-X d'un dérivé bien cristallisé de (1) a été entrepris. Ce sont les résultats de la détermination de la structure du di-*p*-nitrobenzoate du triméthyl-1,8,8 bicyclo[3.2.1]octanediol-2 β ,4 β , C₂₅H₂₆N₂O₈, qui font l'objet de la présente communication.

Partie expérimentale

Pour obtenir des monocristaux, le di-*p*-nitrobenzoate du triméthyl-1,8,8 bicyclo[3.2.1]octanediol-2 β ,4 β est dissous à chaud dans le chloroforme. Après l'addition d'une goutte d'éthanol, les cristaux sont obtenus par évaporation lente à la température ambiante. Les clichés obtenus sur chambres de Weissenberg et de précession ont permis de déterminer les conditions d'extinctions propres au groupe d'espace *P*2₁ et ce sans am-

bigüité puisque la solution de départ ne contenait qu'un isomère optique excluant ainsi le groupe *P*2₁/*m*. La détermination des dimensions de la maille a été effectuée par la méthode des moindres carrés appliquée à 12 réflexions centrées au diffractomètre automatique. Ces valeurs ainsi que les autres données cristallographiques sont présentées dans le Tableau 1. La mesure de la densité indique l'existence de quatre molécules dans la maille monoclinique; il y a donc deux molécules indépendantes (*A* et *B*) de di-*p*-nitrobenzoate du triméthylbicyclooctane par unité asymétrique.

Les intensités de 3681 réflexions indépendantes, à l'intérieur d'un quadrant de la sphère de réflexion limitée par $2\theta \leq 120^\circ$, ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Picker FACS-1. La radiation utilisée était celle du cuivre monochromatisée par un cristal de graphite.

La méthode de mesure $\theta-2\theta$ a été utilisée avec une vitesse de balayage de $1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$ et une largeur minimum de balayage de $1,50^\circ (2\theta)$. La durée de comptage du bruit de fond, de part et d'autre de chaque réflexion (compteur fixe, cristal fixe) était de 20 s. La moyenne des intensités de trois réflexions témoins mesurées toutes les 30 réflexions, a décliné de 12% au cours de la collection des données. Toutes les intensités ont été corrigées du bruit de fond et ramenées à une même échelle, puis corrigées de l'absorption.

La réduction des données, par utilisation des programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966) a été conduite de façon usuelle. Parmi les 3681 réflexions

Tableau 1. Données cristallographiques

C₂₅H₂₆N₂O₈, $M_r = 482,49$, p.f. 213–215°C, $F(000) = 1016$, monoclinique, *P*2₁ ($0k0$, $k = 2n$), $D_o = 1,32$, $D_c = 1,326 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $a = 14,086(5)$, $b = 24,496(9)$, $c = 7,109(3)$ Å, $\beta = 99,86(10)^\circ$, $V = 2416,6 \text{ Å}^3$, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 8,4 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1,54178 \text{ Å}$, $t = 20(1)^\circ\text{C}$.

mesurées 2725 d'entre elles, telles que $I/\sigma(I) \geq 2,2$, ont été retenues pour la détermination et l'affinement de la structure. $\sigma(I)$ a été calculé selon une relation décrite par Pérez & Brisse (1975).

Les facteurs de diffusion des atomes de C, N et O sont tirés de Cromer & Waber (1965) tandis que ceux de l'atome d'hydrogène viennent de Stewart, Davidson & Simpson (1965).

Détermination et affinement de la structure

L'ensemble des facteurs de structure normalisés $|E|$ a été obtenu après correction de l'agitation thermique isotrope. Les distributions de $|E|$ et de $|E^2 - 1|$ (Tableau 2) sont à mi-chemin entre les distributions théoriques pour des structures centro et non-centrosymétriques. La recherche de la structure a été effectuée par application du programme de multirésolution *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1970). On a utilisé 228 réflexions ayant $|E| \geq 1,80$, soit seulement 3,2 réflexions pour chacun des 70 atomes semi-lourds à localiser. 1564 relations Σ_2 furent générées. Les réflexions utilisées sont indiquées ci-dessous:

| <i>hkl</i> | <i>E</i> | ϕ | Commentaires |
|------------|----------|---------|------------------------------------|
| 306 | 4,76 | 0 | } Réflexions fixant l'origine |
| 416 | 2,72 | 0 | |
| 161 | 2,40 | $\pi/4$ | |
| 7,17,1 | 2,79 | | } Réflexion fixant l'énantiomorphe |
| 216 | 2,81 | | } Réflexions à phases symboliques |
| 11,6,2 | 2,57 | | |

Les phases des 228 réflexions du set ayant le meilleur ensemble de figures de mérite (FDM, Tableau 3) ont permis de calculer la première carte de Fourier où 31

Tableau 2. Moyennes statistiques des facteurs de structure normalisés

| | Centro-symétrique | Expérimental | Non-centrosymétrique |
|-----------------------------|-------------------|--------------|----------------------|
| $\langle E \rangle$ | 0,798 | 0,842 | 0,886 |
| $\langle E^2 - 1 \rangle$ | 0,968 | 0,888 | 0,736 |

Tableau 3. Figures de mérite (FDM) du meilleur set et valeurs extrêmes

| | FDM absolue | ψ^0 ($\times 10^3$) | R-Karle | FDM combinée |
|----------------|-------------|----------------------------|---------|--------------|
| Meilleur set | 1,095 | 0,161 | 22,2 | 2,99 |
| Valeur maximum | 1,095 | 0,355 | 22,9 | |
| Valeur minimum | 0,819 | 0,161 | 22,2 | |

des atomes semi-lourds de la molécule *A* et 13 atomes de la molécule *B* furent localisés. Un affinement isotrope des positions atomiques ainsi déterminées a conduit à un facteur d'accord *R* de 37,9%. Les autres atomes semi-lourds ont été localisés à la suite d'une succession de cartes de Fourier différence et d'affinements isotropes pour conduire à un facteur d'accord de 17,4%. La suite de l'affinement est résumée dans le Tableau 4. Le programme *NUCLS* a été utilisé après avoir été modifié pour permettre l'affinement par l'approximation des blocs diagonaux et par l'incorporation d'une correction d'extinction secondaire isotrope (Coppens & Hamilton, 1970). Lors de l'affinement pondéré de la structure, chaque réflexion était affectée d'un poids $w = 1/\sigma^2(F)$. Une section différence calculée en fin d'affinement n'a révélée que des résidus de densité électronique ayant pour valeurs extrêmes $-0,43$ et $+0,39$ e \AA^{-3} .†

Résultats et discussion

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont présentés dans les Tableaux 5 et 6. Les facteurs thermiques sont les coefficients de l'expression: $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + \dots + 2U_{12} \times a^*b^*hk + \dots)]$. Une vue stéréoscopique d'une des molécules de l'unité asymétrique est présentée Fig. 1.

† La liste des facteurs de structure a été déposée aux archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32269: 15 pp.). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 4. Affinement de la structure

| Cycles | <i>n</i> | <i>R</i> | R_w | σ_F | Commentaires |
|--------|----------|----------|-------|------------|---|
| 1-4 | 281 | 17,4 | | 11,21 | Affinement isotrope |
| 5-9 | 631 | 11,8 | | 9,12 | Affinement anisotrope. Localisation des hydrogènes sauf ceux des méthyles |
| 10-14 | 631 | 10,3 | | 7,14 | Affinement anisotrope. Les hydrogènes inclus dans le calcul des facteurs de structure ne sont pas affinés. Localisation des hydrogènes des méthyles |
| 15-17 | 202 | | 8,9 | 4,43 | Affinement isotrope des hydrogènes. Les atomes semi-lourds sont fixés. Pondération statistique |
| 18-20 | 632 | | 8,7 | 4,50 | Affinement anisotrope des atomes semi-lourds. Les hydrogènes ne sont pas variés. Correction d'extinction secondaire |

$$R = \Sigma \Delta F / \Sigma F_o, R_w = [\Sigma w \Delta F^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}, \sigma_F = [\Sigma w \Delta F^2 / (m - n)]^{1/2}. m = \text{nombre de réflexions}, n = \text{nombre de paramètres affinés}.$$

Tableau 5. *Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$) et facteurs thermiques ($\times 10^3$) des atomes semi-lourds*

| | x | y | z | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|-------------------|-----------|-----------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Molécule A | | | | | | | | | |
| C(01) | 4894 (8) | 10526 | -10467 (14) | 70 (8) | 20 (6) | 39 (7) | -5 (5) | 16 (6) | 12 (5) |
| C(02) | 4545 (8) | 10033 (4) | -11327 (13) | 80 (8) | 27 (6) | 21 (6) | -5 (6) | -3 (5) | 13 (5) |
| C(03) | 5325 (8) | 9635 (4) | -12265 (12) | 86 (9) | 39 (7) | 15 (5) | -7 (6) | 5 (5) | -0 (5) |
| C(04) | 6263 (8) | 9614 (4) | -11482 (12) | 71 (8) | 36 (6) | 23 (6) | -8 (6) | 21 (5) | -3 (5) |
| C(05) | 6496 (8) | 10151 (4) | -10678 (14) | 69 (8) | 37 (7) | 49 (7) | -5 (6) | 15 (6) | 17 (6) |
| C(06) | 6598 (9) | 10586 (5) | -12304 (15) | 97 (10) | 70 (9) | 38 (7) | -27 (8) | 15 (7) | 36 (7) |
| C(07) | 5574 (9) | 10832 (5) | -12257 (15) | 102 (10) | 48 (8) | 39 (7) | -12 (7) | 7 (7) | 33 (6) |
| C(08) | 5661 (8) | 10416 (4) | -9158 (14) | 66 (8) | 31 (6) | 37 (7) | -6 (6) | -6 (6) | -12 (5) |
| C(11) | 4050 (9) | 10903 (5) | -9560 (17) | 98 (10) | 33 (7) | 77 (9) | 6 (7) | -17 (8) | -4 (7) |
| C(81) | 5294 (8) | 10042 (5) | -7430 (14) | 62 (8) | 57 (8) | 39 (7) | -6 (6) | 6 (6) | 11 (6) |
| C(82) | 6025 (9) | 10946 (5) | -8367 (17) | 103 (11) | 47 (8) | 64 (8) | -5 (8) | 5 (8) | -5 (7) |
| O(21) | 3903 (5) | 9724 (3) | -9802 (8) | 58 (5) | 48 (5) | 33 (4) | -14 (4) | -1 (4) | 6 (4) |
| O(22) | 3022 (5) | 9429 (3) | -11949 (9) | 72 (6) | 81 (6) | 45 (5) | -17 (5) | -18 (4) | 6 (4) |
| C(21) | 3198 (8) | 9429 (4) | -10359 (14) | 62 (8) | 39 (7) | 41 (7) | 4 (6) | -4 (6) | -2 (5) |
| C(22) | 2615 (7) | 9112 (4) | -8688 (15) | 45 (7) | 34 (6) | 67 (8) | 17 (5) | -7 (6) | -9 (6) |
| C(23) | 2892 (7) | 9098 (4) | -6929 (14) | 51 (7) | 37 (6) | 44 (7) | -2 (5) | -9 (6) | 0 (5) |
| C(24) | 2350 (7) | 8767 (4) | -5524 (13) | 45 (7) | 49 (7) | 33 (6) | -1 (6) | 2 (5) | -10 (6) |
| C(25) | 1601 (7) | 8471 (4) | -5946 (14) | 34 (6) | 44 (7) | 50 (7) | 3 (5) | -4 (5) | -7 (6) |
| C(26) | 1316 (7) | 8488 (4) | -7660 (15) | 46 (7) | 53 (8) | 61 (8) | -13 (6) | -12 (6) | -2 (6) |
| C(27) | 1820 (8) | 8813 (5) | -9075 (14) | 48 (7) | 62 (8) | 48 (7) | -1 (6) | -13 (6) | -12 (6) |
| N(21) | 1076 (6) | 8102 (4) | -4450 (13) | 46 (6) | 65 (7) | 73 (7) | 1 (5) | 9 (5) | -5 (6) |
| O(23) | 1266 (6) | 8150 (4) | -2866 (11) | 87 (7) | 141 (9) | 69 (6) | -49 (6) | -5 (5) | 32 (6) |
| O(24) | 509 (6) | 7780 (3) | -4935 (11) | 67 (6) | 82 (6) | 79 (6) | -34 (5) | 11 (5) | -2 (5) |
| O(41) | 6152 (5) | 9202 (3) | -9978 (9) | 61 (5) | 34 (4) | 39 (4) | 2 (4) | 15 (4) | -3 (3) |
| O(42) | 6753 (6) | 8578 (3) | -12133 (10) | 88 (6) | 67 (6) | 41 (5) | 5 (5) | 23 (4) | -7 (4) |
| C(41) | 6439 (7) | 8692 (4) | -10503 (13) | 31 (6) | 47 (7) | 43 (7) | -3 (5) | 5 (5) | -12 (6) |
| C(42) | 6255 (7) | 8287 (4) | -8923 (13) | 34 (6) | 43 (7) | 39 (6) | 3 (5) | 4 (5) | 5 (5) |
| C(43) | 5904 (7) | 8441 (4) | -7041 (14) | 58 (8) | 30 (6) | 47 (7) | -9 (6) | 18 (6) | -6 (5) |
| C(44) | 5750 (7) | 8056 (4) | -5612 (14) | 54 (8) | 37 (6) | 48 (7) | -4 (6) | 4 (6) | -2 (6) |
| C(45) | 5943 (8) | 7529 (4) | -6095 (14) | 59 (7) | 36 (6) | 35 (6) | -3 (6) | 2 (5) | 10 (5) |
| C(46) | 6287 (8) | 7360 (4) | -7948 (16) | 66 (8) | 35 (7) | 72 (8) | 12 (6) | 6 (7) | -11 (6) |
| C(47) | 6462 (7) | 7743 (4) | -9346 (13) | 54 (7) | 36 (6) | 39 (7) | 0 (6) | 2 (5) | -3 (5) |
| N(41) | 5754 (7) | 7110 (4) | -4616 (13) | 79 (7) | 59 (7) | 68 (7) | 12 (6) | 15 (6) | -2 (5) |
| O(43) | 5433 (7) | 7246 (3) | -2972 (11) | 131 (8) | 67 (6) | 73 (6) | -2 (6) | 2 (6) | 14 (5) |
| O(44) | 5914 (9) | 6631 (4) | -5037 (14) | 213 (12) | 52 (6) | 105 (7) | 25 (7) | 33 (8) | 9 (6) |
| Molécule B | | | | | | | | | |
| C(01) | 8652 (8) | 5746 (4) | -5353 (14) | 71 (8) | 48 (7) | 35 (7) | -17 (6) | 11 (6) | 2 (6) |
| C(02) | 8811 (9) | 6300 (5) | -4420 (14) | 79 (9) | 58 (8) | 32 (7) | -15 (7) | 28 (6) | 14 (6) |
| C(03) | 9731 (9) | 6333 (5) | -3542 (14) | 77 (9) | 60 (8) | 28 (6) | -14 (7) | 5 (6) | -1 (6) |
| C(04) | 10557 (9) | 5976 (5) | -4629 (16) | 85 (9) | 65 (8) | 50 (8) | -27 (8) | -18 (7) | 37 (7) |
| C(05) | 10289 (9) | 5475 (5) | -5541 (16) | 75 (9) | 49 (7) | 58 (8) | -13 (7) | -0 (7) | 14 (6) |
| C(06) | 9684 (10) | 5135 (5) | -3789 (18) | 105 (11) | 77 (10) | 71 (9) | -22 (9) | -8 (8) | 46 (8) |
| C(07) | 8642 (11) | 5308 (6) | -3812 (18) | 122 (13) | 82 (10) | 66 (10) | -35 (9) | 25 (9) | 14 (8) |
| C(08) | 9534 (8) | 5559 (4) | -6849 (16) | 55 (8) | 42 (7) | 67 (8) | -4 (6) | 6 (6) | -8 (6) |
| C(11) | 7690 (9) | 5768 (6) | -6147 (17) | 80 (10) | 95 (11) | 67 (9) | -31 (8) | -3 (8) | -11 (8) |
| C(81) | 9870 (8) | 5957 (5) | -8465 (14) | 67 (8) | 68 (8) | 38 (7) | -11 (7) | 8 (6) | -13 (6) |
| C(82) | 9333 (10) | 5016 (5) | -7768 (18) | 91 (10) | 61 (9) | 85 (10) | -15 (8) | 13 (8) | -17 (8) |
| O(21) | 8837 (5) | 6735 (3) | -5855 (9) | 73 (6) | 51 (5) | 50 (5) | 0 (4) | 22 (4) | -8 (4) |
| O(22) | 8149 (7) | 7308 (4) | -3531 (11) | 133 (8) | 86 (7) | 61 (6) | -0 (6) | 36 (6) | -20 (5) |
| C(21) | 8510 (8) | 7219 (6) | -5266 (17) | 48 (8) | 105 (11) | 77 (9) | -15 (8) | 6 (7) | -38 (8) |
| C(22) | 8629 (8) | 7667 (5) | -6689 (15) | 51 (8) | 55 (8) | 64 (8) | -7 (6) | 9 (6) | -3 (7) |
| C(23) | 8966 (8) | 7540 (5) | -8598 (17) | 61 (8) | 56 (8) | 76 (9) | -8 (7) | 15 (7) | -20 (7) |
| C(24) | 9073 (8) | 7947 (5) | -9978 (17) | 62 (9) | 55 (8) | 79 (9) | -13 (7) | 8 (7) | -2 (7) |
| C(25) | 8808 (8) | 8462 (5) | -9400 (18) | 44 (7) | 71 (9) | 106 (11) | -2 (7) | 0 (7) | 10 (8) |
| C(26) | 8474 (9) | 8593 (5) | -7554 (20) | 57 (9) | 63 (10) | 139 (13) | 9 (7) | 8 (9) | -11 (9) |
| C(27) | 8355 (9) | 8177 (5) | -6163 (17) | 64 (9) | 79 (10) | 71 (9) | 9 (7) | 17 (7) | -24 (8) |
| N(21) | 8856 (7) | 8917 (4) | -10867 (16) | 69 (8) | 69 (8) | 121 (10) | -17 (6) | 1 (7) | 6 (7) |
| O(23) | 9251 (8) | 8794 (4) | -12478 (15) | 124 (9) | 103 (8) | 134 (9) | -1 (7) | -10 (7) | 13 (7) |
| O(24) | 8528 (7) | 9349 (4) | -10308 (16) | 104 (8) | 91 (8) | 183 (11) | 23 (7) | 12 (8) | 9 (8) |
| O(41) | 11161 (5) | 6321 (3) | -6019 (9) | 59 (5) | 66 (5) | 42 (4) | -18 (4) | -2 (4) | 11 (4) |
| O(42) | 12002 (6) | 6642 (4) | -3871 (11) | 88 (7) | 110 (7) | 68 (6) | -37 (6) | -28 (5) | 15 (6) |
| C(41) | 11821 (8) | 6635 (5) | -5467 (14) | 66 (8) | 61 (8) | 34 (6) | -5 (7) | -7 (6) | -8 (6) |
| C(42) | 12364 (7) | 6982 (4) | -7038 (13) | 45 (7) | 40 (6) | 33 (6) | 9 (5) | -3 (5) | -10 (5) |

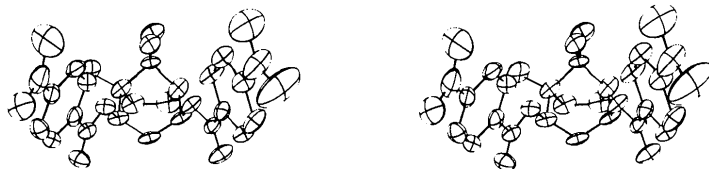
Tableau 5. (suite)

| Molécule B | x | y | z | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------------|-----------|----------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C(43) | 12086 (7) | 6991 (4) | -8816 (15) | 53 (7) | 44 (7) | 57 (8) | -8 (6) | -14 (6) | -1 (6) |
| C(44) | 12566 (8) | 7333 (4) | -10266 (15) | 51 (7) | 51 (7) | 54 (7) | -4 (6) | -2 (6) | 0 (6) |
| C(45) | 13305 (7) | 7638 (4) | -9818 (14) | 34 (6) | 36 (6) | 51 (7) | -2 (5) | 1 (5) | -2 (6) |
| C(46) | 13625 (7) | 7622 (4) | -8107 (14) | 36 (7) | 51 (7) | 56 (7) | -0 (6) | -11 (6) | 2 (6) |
| C(47) | 13120 (8) | 7284 (5) | -6714 (15) | 49 (7) | 67 (8) | 43 (7) | -7 (6) | -12 (6) | -1 (6) |
| N(41) | 13815 (6) | 8021 (4) | -11362 (12) | 39 (6) | 60 (6) | 59 (6) | -3 (5) | 2 (5) | -6 (5) |
| O(43) | 13574 (6) | 8002 (4) | -12869 (10) | 81 (6) | 97 (7) | 49 (5) | -31 (5) | -12 (4) | 21 (5) |
| O(44) | 14398 (5) | 8337 (3) | -10909 (10) | 56 (5) | 62 (5) | 71 (5) | -22 (4) | 1 (4) | -9 (5) |

Tableau 6. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^3$) et facteurs thermiques ($\times 10^3$) des atomes d'hydrogène

Les facteurs thermiques isotropes sont définis par $T = \exp[-8\pi^2 U(\sin^2 \theta/\lambda^2)]$. Les facteurs thermiques des atomes d'hydrogène des groupements méthyles n'ont pas été affinés.

| Molécule A | | | | Molécule B | | | | | |
|------------|---------|----------|------------|------------|--------|----------|---------|------------|----------|
| | x | y | z | U_{iso} | | y | z | U_{iso} | |
| H(21) | 410 (5) | 1010 (3) | -1217 (10) | 41 (12) | H(21) | 826 (6) | 637 (4) | -359 (12) | 65 (15) |
| H(31) | 547 (6) | 977 (4) | -1336 (12) | 68 (15) | H(31) | 961 (6) | 615 (4) | -226 (12) | 70 (15) |
| H(32) | 509 (6) | 924 (3) | -1208 (11) | 48 (13) | H(32) | 990 (6) | 672 (4) | -355 (11) | 68 (15) |
| H(41) | 681 (7) | 951 (4) | -1240 (12) | 84 (15) | H(41) | 1103 (7) | 590 (4) | -371 (13) | 87 (17) |
| H(51) | 716 (6) | 1077 (4) | -1020 (12) | 57 (14) | H(51) | 1088 (7) | 531 (4) | -622 (12) | 80 (15) |
| H(61) | 686 (7) | 1039 (4) | -1351 (12) | 86 (16) | H(61) | 991 (6) | 519 (4) | -268 (12) | 63 (14) |
| H(62) | 710 (6) | 1088 (4) | -1204 (12) | 54 (14) | H(62) | 978 (7) | 473 (4) | -416 (13) | 90 (17) |
| H(71) | 560 (7) | 1124 (4) | -1197 (12) | 76 (15) | H(71) | 843 (8) | 545 (4) | -262 (14) | 108 (19) |
| H(72) | 525 (7) | 1076 (4) | -1331 (13) | 88 (16) | H(72) | 826 (6) | 498 (4) | -416 (12) | 74 (15) |
| H(111) | 358 (6) | 1066 (4) | -861 (12) | 70 | H(111) | 716 (6) | 605 (4) | -520 (12) | 70 |
| H(112) | 367 (6) | 1108 (4) | -1055 (12) | 70 | H(112) | 745 (6) | 544 (4) | -630 (12) | 70 |
| H(113) | 428 (6) | 1118 (4) | -892 (12) | 70 | H(113) | 775 (6) | 597 (4) | -728 (11) | 70 |
| H(231) | 343 (6) | 932 (3) | -662 (10) | 40 (12) | H(231) | 909 (6) | 717 (3) | -893 (11) | 55 (14) |
| H(241) | 250 (7) | 872 (4) | -431 (12) | 83 (16) | H(241) | 932 (7) | 786 (4) | -1120 (12) | 78 (15) |
| H(261) | 77 (6) | 827 (4) | -797 (11) | 75 (15) | H(261) | 836 (7) | 900 (4) | -710 (13) | 83 (17) |
| H(271) | 159 (7) | 885 (4) | -1032 (13) | 81 (16) | H(271) | 814 (6) | 823 (4) | -502 (12) | 71 (15) |
| H(431) | 580 (6) | 882 (4) | -676 (12) | 66 (14) | H(431) | 1156 (6) | 678 (4) | -908 (12) | 67 (15) |
| H(441) | 553 (7) | 818 (4) | -437 (12) | 84 (16) | H(441) | 1226 (7) | 739 (4) | -1127 (13) | 90 (17) |
| H(461) | 639 (6) | 697 (4) | -821 (12) | 71 (15) | H(461) | 1419 (6) | 782 (4) | -781 (11) | 59 (14) |
| H(471) | 673 (7) | 765 (4) | -1074 (12) | 78 (15) | H(471) | 1343 (7) | 721 (4) | -560 (12) | 84 (16) |
| H(811) | 473 (6) | 1026 (4) | -645 (12) | 70 | H(811) | 930 (6) | 600 (4) | -916 (12) | 70 |
| H(812) | 584 (6) | 995 (4) | -676 (12) | 70 | H(812) | 1035 (6) | 578 (4) | -937 (12) | 70 |
| H(813) | 501 (6) | 972 (4) | -784 (11) | 70 | H(813) | 1009 (6) | 633 (4) | -809 (12) | 70 |
| H(821) | 553 (6) | 1112 (4) | -742 (12) | 70 | H(821) | 983 (6) | 492 (4) | -866 (12) | 70 |
| H(822) | 621 (7) | 1123 (4) | -927 (12) | 70 | H(822) | 923 (6) | 468 (4) | -680 (11) | 70 |
| H(823) | 663 (6) | 1090 (4) | -782 (12) | 70 | H(823) | 875 (6) | 605 (4) | -839 (12) | 70 |

Fig. 1. Vue stéréoscopique d'une molécule du di-*p*-nitrobenzoate du triméthyl-1,8,8 bicyclo[3.2.1]octanediol-2 β ,4 β .

Les Tableaux 7 et 8 permettent de comparer les valeurs des distances et des angles des deux molécules de di-*p*-nitrobenzoate de bicyclooctane présentes dans l'unité asymétrique. Les erreurs estimées sont de l'ordre de 0,020 Å et de 0,9° pour les distances et angles entre

atomes semi-lourds respectivement; les erreurs correspondantes sont de 0,09 Å et de 5° lorsque les atomes d'hydrogène sont impliqués. Une comparaison des distances et des angles observés dans les molécules A et B révèle quelques différences assez importantes. Ainsi les

distances C(1)–C(2) sont 1,475 (11) et 1,544 (15) Å, les distances C(1)–C(7) sont 1,633 (14) et 1,532 (17) Å, les angles C(2)–C(3)–C(4) ont les valeurs 117,6 (8) et 112,4 (9)° tandis que les angles C(3)–C(4)–C(5)

sont de 112,0 (8) et 117,7 (10)° dans les molécules *A* et *B* respectivement. Les différences, bien qu'importantes, ne sont pas significatives étant juste à la limite de 3σ . C'est pour cette raison que les valeurs moyennes des distances et des angles des deux molécules indépendantes ont été présentées sur les Figs. 2 et 3. La vue

Tableau 7. Distances et angles des noyaux du triméthyl-1,8,8 bicyclo[3.2.1]octane

| | Molécule A | Molécule B |
|------------------|------------|------------|
| Distances (Å) | | |
| C(1)–C(2) | 1,475 (11) | 1,544 (15) |
| C(1)–C(7) | 1,638 (14) | 1,532 (17) |
| C(1)–C(8) | 1,565 (15) | 1,560 (16) |
| C(1)–C(11) | 1,556 (15) | 1,556 (17) |
| C(2)–C(3) | 1,553 (15) | 1,534 (17) |
| C(3)–C(4) | 1,519 (15) | 1,552 (17) |
| C(4)–C(5) | 1,492 (14) | 1,467 (16) |
| C(5)–C(6) | 1,561 (15) | 1,614 (17) |
| C(5)–C(8) | 1,592 (15) | 1,542 (17) |
| C(6)–C(7) | 1,559 (18) | 1,529 (21) |
| C(8)–C(81) | 1,547 (14) | 1,519 (16) |
| C(8)–C(82) | 1,539 (16) | 1,529 (17) |
| Angles (°) | | |
| C(2)–C(1)–C(7) | 104,2 (7) | 107,1 (9) |
| C(2)–C(1)–C(8) | 114,7 (8) | 113,2 (9) |
| C(2)–C(1)–C(11) | 111,9 (8) | 109,0 (9) |
| C(7)–C(1)–C(8) | 99,8 (7) | 100,9 (9) |
| C(7)–C(1)–C(11) | 110,7 (8) | 112,5 (9) |
| C(8)–C(1)–C(11) | 114,3 (8) | 113,8 (9) |
| C(1)–C(2)–C(3) | 115,9 (8) | 114,6 (9) |
| C(2)–C(3)–C(4) | 117,6 (8) | 112,4 (9) |
| C(3)–C(4)–C(5) | 112,0 (8) | 117,7 (10) |
| C(4)–C(5)–C(6) | 108,5 (9) | 103,4 (10) |
| C(4)–C(5)–C(8) | 115,7 (9) | 114,3 (10) |
| C(6)–C(5)–C(8) | 108,8 (8) | 101,9 (9) |
| C(5)–C(6)–C(7) | 106,3 (9) | 103,3 (10) |
| C(1)–C(7)–C(6) | 104,8 (8) | 108,1 (10) |
| C(1)–C(8)–C(5) | 99,9 (8) | 100,3 (9) |
| C(1)–C(18)–C(81) | 113,8 (8) | 115,8 (9) |
| C(1)–C(18)–C(82) | 112,3 (8) | 111,3 (9) |
| C(5)–C(8)–C(81) | 113,9 (5) | 112,6 (9) |
| C(5)–C(8)–C(82) | 109,8 (9) | 109,8 (9) |
| C(81)–C(8)–C(82) | 107,2 (9) | 107,0 (9) |

Tableau 8. Angles de torsion dans les noyaux de triméthyl-1,8,8 bicyclo[3.2.1]octane

| | Molécule A | Molécule B |
|---------------------|------------|------------|
| C(1)–C(2)–C(3)–C(4) | 28,7° | 31,5° |
| C(2)–C(3)–C(4)–C(5) | –29,9 | –31,3 |
| C(3)–C(4)–C(5)–C(6) | –60,3 | –58,3 |
| C(4)–C(5)–C(6)–C(7) | 89,7 | 92,4 |
| C(5)–C(6)–C(7)–C(1) | 1,8 | –4,1 |
| C(6)–C(7)–C(1)–C(2) | –89,1 | –86,1 |
| C(7)–C(1)–C(2)–C(3) | 60,2 | 57,1 |
| C(3)–C(4)–C(5)–C(8) | 52,1 | 51,6 |
| C(4)–C(5)–C(8)–C(1) | –65,4 | –64,5 |
| C(5)–C(8)–C(1)–C(2) | 61,5 | 65,3 |
| C(8)–C(1)–C(2)–C(3) | –47,8 | –53,2 |
| C(6)–C(7)–C(1)–C(8) | 29,7 | 32,6 |
| C(7)–C(1)–C(8)–C(5) | –49,1 | –48,8 |
| C(1)–C(8)–C(5)–C(6) | 51,3 | 46,3 |
| C(8)–C(5)–C(6)–C(7) | –32,2 | –26,4 |

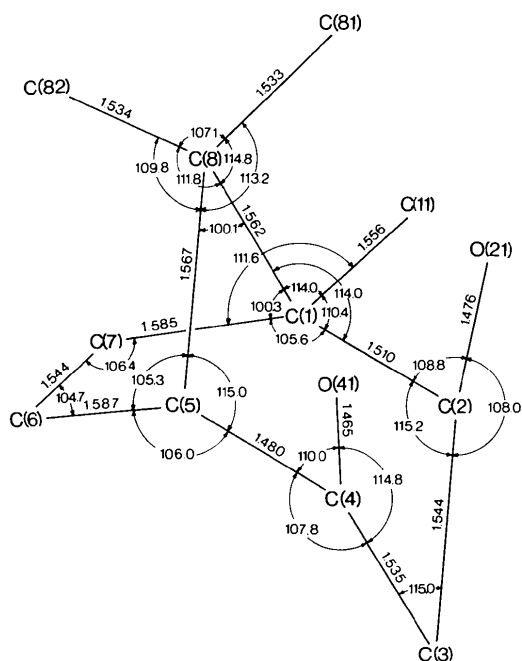


Fig. 2. Distances et angles du noyau bicyclooctane. Moyennes des molécules *A* et *B*.

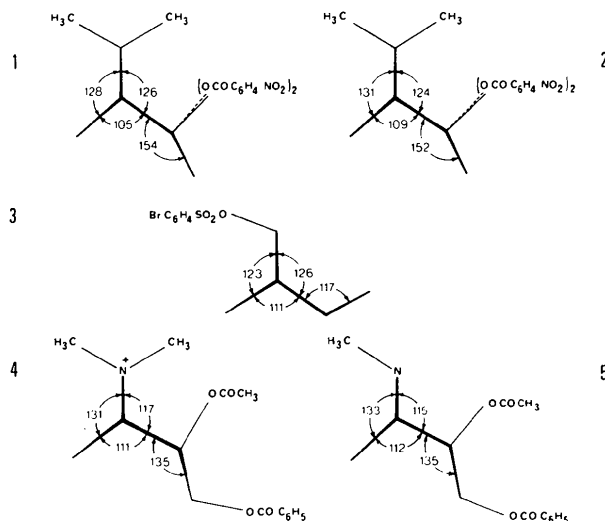


Fig. 3. Comparaison des angles diédres dans les noyaux bicyclooctane. (1), (2) Molécules *A* et *B* (ce travail). (3) *p*-Bromobenzenesulfonate de *anti*-8-tricyclo[3.2.10².4]octyle (MacDonald & Trotter, 1965). (4) Iodure de *N*-méthyl-cocaïne (Shen, Ruble & Hite, 1975). (5) Hydrochlorure de (-)-cocaïne (Gabe & Barnes, 1963).

stéréoscopique de la molécule du di-*p*-nitrobenzoate de bicyclooctane révèle un pseudo plan de symétrie. Le calcul du plan moyen, pour chacune des molécules *A* et *B* de l'unité asymétrique, omettant le groupement méthyle en C(1), indique effectivement que les atomes correspondants sont situés à des distances égales du plan médian de la molécule. Ce n'est que pour les atomes extrêmes des groupes *p*-nitrobenzoates que des différences importantes, de l'ordre de 0,3 Å se manifestent.

Conformation du noyau bicyclooctane

La Fig. 2 indique la notation utilisée ainsi que les valeurs moyennes des distances et des angles de la partie bicyclooctane de la molécule. Contrairement aux suggestions de Levisalles (1960), mais en accord avec le travail de Favre & Richer (1959), la partie cyclohexanique du bicyclooctane se présente à l'état solide avec la conformation chaise. Le cycle à cinq chaînons lui se présente sous la forme enveloppe. Les angles de torsion qui caractérisent les deux molécules *A* et *B* sont comparés dans le Tableau 8. Les angles de torsion du groupe cyclopentane se comparent assez bien aux valeurs théoriques calculées par Hendrickson (1961) pour un cycle de symétrie *m*.

Pour la partie cyclohexanique les moyennes des angles de torsion sont de 47,6 et de 49,7° pour les molécules *A* et *B* respectivement. L'aplatissement du cycle se fait particulièrement sentir au niveau des atomes C(2), C(3) et C(4).

L'influence du pont éthano sur le cyclohexane se traduit par:

(1) Un rapprochement des carbones C(1) et C(5). Ces distances ne sont que de 2,417 (15) et 2,402 (17) Å pour les molécules *A* et *B* respectivement. Ces valeurs sont à comparer à la distance moyenne de 2,558 Å qui sépare deux atomes en position β l'un par rapport à l'autre.

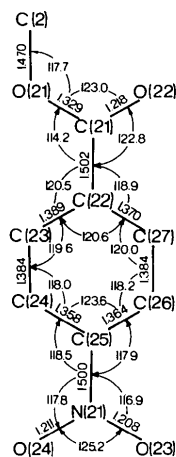


Fig. 4. Distances et angles du groupement *p*-nitrobenzoate. Moyennes des quatre groupements.

(2) Un pincement au niveau des atomes C(1), C(8) et C(5) qui se manifeste par des angles de 99,9 (8) et 100,3 (9)°, dans les molécules *A* et *B* respectivement, plus faibles que les angles normaux du cyclohexane.

(3) Les angles de torsion C(81)—C(8)—C(1)—C(11) de 71 et 69° sont plus élevés que la normale alors que les angles C(82)—C(8)—C(1)—C(11) de 51 et 53° sont plus faibles.

(4) Un effet réflexe du type suggéré par Sandris & Ourisson (1958) provoquant un éloignement des oxygènes, les distances O(21)—O(41) étant de 3,398 (10) et 3,410 (11) Å selon la molécule, tout en conservant des angles de torsion O(21)—C(2)—C(1)—C(7) et O(41)—C(4)—C(5)—C(6) très voisins de 180°.

Les molécules *A* et *B* sont aussi comparées entre elles sur la Fig. 3, par l'intermédiaire d'angles dièdres. A titre indicatif on a aussi ajouté les valeurs correspondantes venant de molécules très comparables.

Les groupements *p*-nitrobenzoates

La numérotation des atomes et les valeurs moyennes des distances et des angles des groupements *p*-nitrobenzoates sont présentées sur la Fig. 4 et dans le Tableau 9. Les équations des plans moyens des cycles benzéniques ont été calculées et sont présentées dans le

Tableau 9. Distances et angles des groupements *p*-nitrobenzoates

| Distances (Å) | Molécule <i>A</i> | | Molécule <i>B</i> | |
|-------------------|-------------------|------------|-------------------|------------|
| | Groupe 1 | Groupe 2 | Groupe 1 | Groupe 2 |
| C(2)—O(21) | 1,493 (12) | 1,459 (11) | 1,470 (13) | 1,459 (14) |
| C(21)—O(21) | 1,340 (13) | 1,347 (12) | 1,315 (15) | 1,316 (13) |
| C(21)—O(22) | 1,198 (12) | 1,201 (12) | 1,269 (15) | 1,205 (13) |
| C(21)—C(22) | 1,535 (15) | 1,488 (14) | 1,482 (17) | 1,504 (14) |
| C(22)—C(23) | 1,372 (14) | 1,397 (14) | 1,394 (16) | 1,386 (14) |
| C(23)—C(24) | 1,405 (14) | 1,377 (14) | 1,387 (16) | 1,407 (14) |
| C(24)—C(25) | 1,356 (14) | 1,351 (14) | 1,361 (18) | 1,363 (15) |
| C(25)—C(26) | 1,347 (14) | 1,387 (15) | 1,354 (19) | 1,368 (14) |
| C(26)—C(27) | 1,380 (15) | 1,358 (15) | 1,410 (18) | 1,390 (15) |
| C(27)—C(22) | 1,404 (15) | 1,386 (14) | 1,340 (17) | 1,349 (15) |
| N(21)—C(25) | 1,493 (13) | 1,461 (14) | 1,518 (17) | 1,528 (13) |
| N(21)—O(23) | 1,207 (12) | 1,225 (2) | 1,222 (15) | 1,179 (11) |
| N(21)—O(24) | 1,214 (12) | 1,223 (13) | 1,197 (15) | 1,210 (11) |
| Angles (°) | | | | |
| C(1)—C(2)—O(21) | 108,5 (8) | 109,4 (8) | 109,1 (8) | 110,5 (9) |
| C(3)—C(2)—O(2) | 107,1 (8) | 107,5 (8) | 108,8 (8) | 108,1 (9) |
| C(2)—O(21)—C(21) | 116,4 (8) | 116,7 (7) | 117,8 (9) | 119,7 (8) |
| O(21)—C(21)—O(22) | 124,3 (9) | 121,9 (9) | 121,6 (10) | 124,3 (10) |
| O(21)—C(21)—C(22) | 111,7 (8) | 113,9 (8) | 117,3 (10) | 113,8 (9) |
| O(22)—C(21)—C(22) | 124,0 (9) | 124,1 (9) | 121,1 (11) | 121,9 (10) |
| C(21)—C(22)—C(23) | 121,4 (9) | 122,0 (9) | 118,6 (10) | 120,0 (9) |
| C(21)—C(22)—C(27) | 116,9 (9) | 118,3 (9) | 120,4 (10) | 120,0 (9) |
| C(24)—C(25)—N(21) | 118,4 (9) | 119,0 (9) | 119,7 (11) | 117,0 (9) |
| C(26)—C(25)—N(21) | 118,4 (9) | 117,7 (9) | 117,4 (11) | 118,0 (9) |
| C(25)—N(21)—O(23) | 116,3 (9) | 119,1 (9) | 115,2 (10) | 117,1 (8) |
| C(25)—N(21)—O(24) | 117,5 (9) | 119,7 (9) | 116,8 (10) | 117,3 (8) |
| O(23)—N(21)—O(24) | 126,2 (10) | 121,2 (10) | 128,0 (12) | 125,5 (9) |

Tableau 10. Les six atomes de chaque cycle sont bien coplanaires puisque le test χ^2 ne varie que de 3,1 à 8,2. La comparaison des équations permet de noter que ces plans sont presque parallèles deux à deux. Les distances aux cycles des atomes des groupes carboxyliques et nitros, qui n'étaient pas inclus dans le calcul des plans moyens, révèlent une légère désorientation de ces groupements par rapport aux cycles benzéniques. Le calcul montre que les déviations sont de l'ordre de 4 à 5° pour les groupements carboxyliques et de 7 à 8° pour les groupements nitros et qu'elles sont de sens opposé.

Tableau 10. Plans moyens des groupes *p*-nitrobenzoates

Les plans sont exprimés par $lX + mY + nZ - p = 0$ en Å. Le référentiel orthogonal a $X||a$, y dans le plan ab et Z le long de l'axe c^* .

| χ^2 | Molécule A | | Molécule B | |
|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Groupe 1 3,1 | Groupe 2 4,3 | Groupe 1 5,5 | Groupe 2 8,2 |
| Déviations du plan (Å) | | | | |
| C(22) | -0,007 (10) | -0,007 (10) | 0,014 (11) | 0,014 (10) |
| C(23) | -0,002 (10) | -0,003 (11) | -0,010 (12) | -0,013 (11) |
| C(24) | 0,010 (10) | 0,007 (11) | 0,004 (12) | -0,005 (11) |
| C(25) | -0,010 (10) | 0,000 (11) | -0,004 (12) | 0,016 (10) |
| C(26) | 0,002 (11) | -0,013 (12) | 0,013 (13) | -0,013 (10) |
| C(27) | 0,008 (11) | 0,015 (11) | -0,018 (13) | -0,004 (11) |
| C(21)† | -0,116 (10) | -0,004 (10) | -0,023 (12) | 0,065 (11) |
| N(21)† | -0,071 (9) | -0,038 (10) | -0,069 (11) | 0,063 (9) |
| O(21)† | -0,043 (7) | -0,123 (7) | 0,080 (8) | -0,052 (7) |
| O(22)† | -0,205 (18) | 0,011 (8) | -0,087 (10) | 0,173 (9) |
| O(23)† | 0,097 (10) | -0,053 (10) | 0,054 (11) | -0,004 (8) |
| O(24)† | -0,294 (8) | -0,061 (13) | -0,203 (11) | 0,231 (7) |

Equations des plans moyens

Molécule A, groupe 1 $-0,565X + 0,767Y - 0,304Z - 13,800 = 0$
 groupe 2 $0,978X + 0,123Y - 0,166Z - 9,022 = 0$

Molécule B, groupe 1 $0,972X + 0,179Y - 0,153Z - 13,645 = 0$
 groupe 2 $-0,583X + 0,747Y - 0,320Z - 1,535 = 0$

† Atomes non inclus dans le calcul des plans moyens.

Tableau 11. Distances intermoléculaires de moins de 3,50 Å

| Molécule A | Molécule B | |
|---------------------------------|------------|--------------|
| O(24) ... C(21) ⁽ⁱⁱ⁾ | | 3,177 (15) Å |
| O(24) ... C(22) ⁽ⁱⁱ⁾ | | 3,127 (14) |
| O(24) ... C(41) ⁽ⁱⁱ⁾ | | 3,345 (14) |
| O(44) ... C(11) ⁽ⁱ⁾ | | 3,266 (17) |
| C(21) ... O(44) ⁽ⁱⁱ⁾ | | 3,154 (13) |
| C(41) ... N(21) ⁽ⁱ⁾ | | 3,415 (15) |
| C(41) ... O(24) ⁽ⁱ⁾ | | 3,377 (14) |
| C(41) ... O(44) ⁽ⁱⁱ⁾ | | 3,065 (12) |
| C(42) ... O(44) ⁽ⁱⁱ⁾ | | 3,181 (12) |

Code de symétrie: (i) x, y, z ; (ii) $x - 1, y, z$.

Cohésion cristalline

L'arrangement des molécules de *p*-nitrobenzoate de bicyclooctane dans le cristal est réalisé de la manière suivante: un des groupes *p*-nitrobenzoate d'une des molécules dans l'unité asymétrique est parallèle à un groupe *p*-nitrobenzoate de l'autre molécule de l'unité asymétrique. En fait si l'on omet les atomes C(11) et C'(11), les deux molécules de l'unité asymétrique sont très près d'être reliées entre elles par un centre de symétrie de coordonnées (0,7480; 0,8005; 0,7886). Ce point est situé entre les deux groupes *p*-nitrobenzoates mentionnés ci-dessus. La Fig. 5 montre d'une manière frappante l'emboîtement des molécules l'une dans l'autre. Le Tableau 11 liste les distances intermoléculaires de moins de 3,50 Å. Il n'y a aucun contact très court et par conséquent seules les forces de van der Waals sont responsables de la cohésion cristalline.

Les auteurs remercient vivement le Conseil National de Recherches du Canada pour l'aide financière apportée sous forme d'octrois de recherches (CNR A-1295 et A-5968).

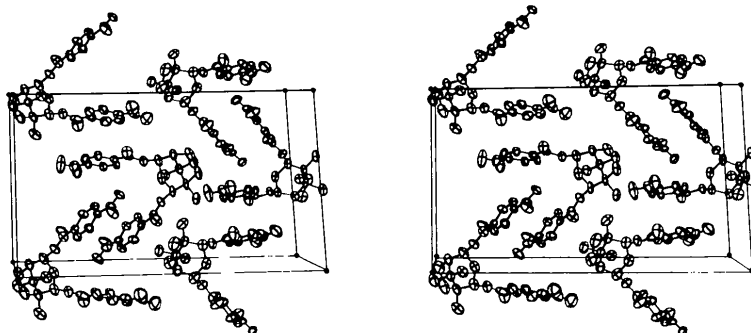


Fig. 5. Vue stéréoscopique de l'arrangement moléculaire.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic programs for the IBM/360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2^e éd., Appendice, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- FAVRE, H. & RICHER, J. C. (1959). *Canad. J. Chem.* **37**, 417–426.
- GABE, E. J. & BARNES, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 796–801.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
- HENDRICKSON, J. B. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4537–4547.
- LEVISALLES, J. (1960). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 551–562.
- MACDONALD, A. C. & TROTTER, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 243–249.
- PÉREZ, S. & BRISSE, F. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 470–474.
- SANDRIS, C. & OURISSON, G. (1958). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1524–1526.
- SHEN, M., RUBLE, J. R. & HITE, G. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2706–2709.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1510–1512

Structure Cristalline de ErAgSe₂

PAR MAUD JULIEN-POUZOL ET PIERRE LARUELLE

Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale associé au CNRS n° 200 (Laboratoire de Physique),
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire,
75270 Paris Cédex 06, France

(Reçu le 18 avril 1976; accepté le 28 octobre 1976)

ErAgSe₂ is orthorhombic, space group $P2_12_12_1$ with cell constants $a = 6.88$, $b = 13.79$, $c = 4.18$ Å and $Z = 4$. The crystal structure has been determined from integrated Weissenberg data by Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method. The final R value is 0.074 for 287 reflexions. The Er atoms have a sixfold coordination, and the Ag a fourfold coordination.

Introduction

Lors de l'étude des systèmes $L_2\text{Se}_3\text{--Ag}_2\text{Se}$ ($L =$ lanthanides, Y, Sc), cinq séries de phases intermédiaires ont été mises en évidence (Julien-Pouzol & Guittard, 1968, 1969; Julien-Pouzol, 1971):

– la première correspond à des solutions solides de type Th_3P_4 de formule $L_{(32-x)/3}\text{Ag}_x\text{□}_{(16-2x)/3}\text{Se}_{16}$, x étant compris entre 0 et 1,14. Ces solutions solides existent du lanthane au gadolinium inclus et s'appuient sur les composés $L_2\text{Se}_3$ de même type cristallin.

– la deuxième, à des solutions solides de type NaCl de formule $L_{(8-x)/3}\text{Ag}_x\text{□}_{(4-2x)/3}\text{Se}_4$, x étant compris entre 1,1 et 2. Ces solutions solides s'appuient sur les composés $L\text{AgSe}_2$, et ne s'obtiennent qu'à une température supérieure à 800°C.

– la troisième, à des solutions solides de type $\text{Yb}_5\text{Ag}_2\text{Se}_8$, quadratique, surstructure d'un réseau type NaCl déformé.

– la quatrième correspond à des composés définis de formule $L\text{AgSe}_2$ qui existent du gadolinium à l'holmium inclus. Ils sont quadratiques de type YbAgS_2 . La

structure de ce composé a été décrite par Ballestracci (1967).

– la cinquième, à des composés définis de formule $L\text{AgSe}_2$ obtenus du dysprosium au lutétium et pour l'yttrium et le scandium. Ils sont orthorhombiques.

Notons que pour une même formule $L\text{AgSe}_2$ et pour certaines terres rares, il existe plusieurs variétés cristallines stables dans des zones de températures bien définies. C'est ainsi que HoAgSe_2 se présente sous trois formes

HoAgSe_2 orthorhombique $\xrightarrow{632^\circ\text{C}}$ HoAgSe_2 quadratique $\xrightarrow{778^\circ\text{C}}$ HoAgSe_2 cubique

et ErAgSe_2 sous deux formes

ErAgSe_2 orthorhombique $\xrightarrow{800^\circ\text{C}}$ ErAgSe_2 cubique.

Les phases orthorhombiques ne sont stables qu'à basse température. Nous décrivons ici la structure de ces composés $L\text{AgSe}_2$ orthorhombiques.