

$$V(q_z) = \exp - \left(\frac{q_z^2}{k_{0M}^2 S_{VM}^2 + k_{0A}^2 \alpha_{3V}^2} \right) \quad (\text{A4})$$

$$W_z = \left(1 + \frac{4 \sin^2 \theta \beta_V^2}{\alpha_{1V}^2} \right) \left(\frac{1}{k_{0M}^2 S_{VM}^2} + \frac{1}{k_{0A}^2 \alpha_{3V}^2} \right) \quad (\text{A5})$$

References

- BAUER, G., SEITZ, E. & JUST, W. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 162–175.
 COOPER, M. J. & NATHANS, R. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 357–367.

- KLEB, R., OSTROWSKI, G. E., PRICE, D. L. & ROWE, J. M. (1973). *Nucl. Instrum. Meth.* **106**, 221–230.
 KOMURA, S. & COOPER, M. J. (1970). *Jap. J. Appl. Phys.* **9**, 866–874.
 NIELSEN, M. & BJERRUM-MØLLER, H. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 547–550.
 QUITTNER, G. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 605–612; *erratum* (1972). **A28**, 464.
 SAMUELSEN, E. J. (1971). *Structural Phase Transitions and Soft Modes*, pp. 189–215. *Proc. NATO Adv. Study Inst. Geilo*. Oslo: Universitetsforlaget.
 STEINSVOLL, O. (1973). *Nucl. Instrum. Meth.* **106**, 453–459.

Acta Cryst. (1977). **A33**, 307–310

Relations entre la Symétrie Moléculaire et le Groupe Spatial de Cristallisation: Cas des Molécules Possédant un Axe Binaire

PAR MARIE-CLAIRE BRIANSO

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 24 juin 1976, accepté le 29 septembre 1976)

Among the chiral molecules which crystallize as conglomerates, 25% are twofold molecules. Some simple packing hypotheses bounded by molecular symmetry permit one to select, with Belov's plane groups, some probable space groups. Only the cases of the primitive lattice and monoclinic and orthorhombic systems are treated.

Introduction

Une étude systématique (effectuée sur 750 cas) des possibilités de dédoublement spontané de composés à molécules chirales montre que seulement 10 à 12% cristallisent sous forme de conglomérat; parmi ces derniers composés, 25% sont constitués de molécules présentant une symétrie binaire (Collet, Brienne & Jacques, 1972). Il semble donc que l'existence d'un axe binaire pour la molécule augmente les chances de dédoublement spontané.

Certains auteurs, dont Pedone & Benedetti (1972), se sont intéressés aux relations structurales entre les solides racémiques et énantiomères: parfois un plan, plus souvent une colonne moléculaire, sont communs aux deux empilements structuraux.

Nous avons étudié plus particulièrement le cas de composés chiraux, dont la molécule possède *un axe binaire*, et essayé d'envisager une systématique reliant divers dérivés *trans*-1,2 de l'acénaphène.

Nous avons remarqué, pour chaque cristal étudié, les éléments structuraux suivants: existence de colonnes homochirales, parallèles à un vecteur période de la maille élémentaire; empilement mettant en évidence un axe binaire hélicoïdal perpendiculaire à l'axe de cette colonne.

Une explication s'appuyant sur des considérations électrostatiques peut être proposée. (1) Associons un dipôle à chaque molécule. La construction d'une co-

lonne de molécules homochirales nécessite de placer les molécules de telle sorte que leur dipôle s'oriente selon une position d'énergie minimale, c'est-à-dire telle que les charges se compensent deux à deux. Lorsque la molécule possède un axe de symétrie, le moment dipolaire est un vecteur parallèle à l'axe; l'empilement moléculaire se fera de préférence parallèlement à cet axe; la période peut alors être associée à un vecteur cristallographique. (2) La présence d'un axe binaire hélicoïdal est très fréquente pour les composés moléculaires. Ceci est signalé dans les études statistiques effectuées par Zorkii & Bel'skii (1971) ainsi que dans les résultats de la théorie de l'empilement compact développée par Kitaigorodskii (1962).

Les avantages électrostatiques sont immédiats: un axe binaire hélicoïdal perpendiculaire à l'axe des charges du dipôle a le privilège de les placer de telle sorte que: les charges locales se compensent par leur voisinage immédiat; les moments dipolaires sont opposés (leurs effets s'annulent donc globalement).

Nous nous proposons de chercher les groupes spatiaux compatibles avec les conditions suivantes: réseau de Bravais de type *P* avec $Z=2$ ou 4; type moléculaire possédant un axe binaire vrai; empilement moléculaire linéaire selon un axe qui coïncide avec un vecteur période du réseau cristallin; existence, dans la maille élémentaire, d'un axe binaire hélicoïdal perpendiculaire à l'axe de la molécule.

Nous nous limiterons aux symétries monoclinique

et orthorhombique qui, avec la symétrie triclinique, sont les systèmes les plus courants pour les composés moléculaires.

Sélection des groupes

Nous avons imposé l'existence d'un axe binaire hélicoïdal pour tous les groupes. Le système est donc au moins monoclinique. La molécule possède un axe binaire vrai qui peut être confondu avec un axe binaire du groupe spatial; elle peut donc se trouver en position générale de degré de symétrie 1 dans le groupe spatial ou en position particulière de degré de symétrie 2.

(A) $Z=2$; deux unités formulaires dans la maille

(1) La molécule possède la symétrie 1 dans le groupe spatial

La molécule et son axe se trouvent dans le plan perpendiculaire à l'axe 2_1 ; le groupe de symétrie correspondant est $P2_1$.

(2) La molécule possède la symétrie 2 dans le groupe spatial

(a) Description des groupes. La molécule intervient avec l'axe binaire et l'impose au groupe de symétrie; ce système devient orthorhombique. L'axe binaire de la molécule, que nous choisissons parallèle à Ox par exemple, doit être invariant dans les transformations définies par les translations de réseau et l'axe binaire 2_1 . Ses positions sur l'axe Oy ne peuvent être que: $y=0$ $P222_1$; $y=\frac{1}{4}$ $P2_12_12$. Ces deux positions particulières génèrent un groupe spatial différent compatible avec les conditions initiales.

La Fig. 1(a), (b), (c) représente ces trois groupes spatiaux ainsi que la position relative de la molécule et des éléments de symétrie. Le dessin blanc est la molécule initiale de cote 0, le noir la molécule de cote $\frac{1}{2}$.

(b) Comparaison de la compacité des groupes $P2_12_12$ et $P222_1$. Divisons la maille (a,b,c) en quatre mailles ($a, b/2, c/2$) numérotées de 1 à 4 (Fig. 1f). La direction d'empilement des molécules a été choisie parallèlement à a.

L'élément de symétrie 2_1 du groupe spatial considéré fait correspondre une case II à la case initiale I. Si les cases I et II sont confondues, le groupe spatial n'est pas retenu.

Plaçons I dans la case (1): $P2_12_12$ met II en (3); $P222_1$ met II' en (4). L'empilement (1,3) réalisé par $P2_12_12$ est meilleur que l'empilement (1,4) réalisé par $P222_1$, car les cases occupées n'ont qu'une 'surface' minimale commune, à savoir les arêtes parallèles au vecteur de base a. La Fig. 1(d), (e), (f), (g) schématise ces empilements.

(B) $Z=4$; quatre unités formulaires dans la maille

Soit le groupe de symétrie F défini comme groupe facteur $F=GK$, où $G=(e, 2_1)$ et $K=(e, a)$, a est un élément binaire tel que $a^2=e$: $a=2$ axe binaire avec ou sans translation; $a=\bar{1}$ centre de symétrie; $a=m$ miroir avec ou sans translation.

(1) $a=2$

Les trois groupes possibles sont: $P2_12_12$, $P222_1$, $P2_12_12_1$. Ils sont compatibles avec les hypothèses.

(2) $a=\bar{1}$

Les groupes $P2_1/b$ et $P2_1/m$ sont compatibles avec les hypothèses. Les groupes monocliniques ne nécessitent pas que l'enchaînement linéaire des molécules corresponde à un axe bien déterminé; ils sont donc valables dès que l'on peut définir un empilement linéaire pour les molécules.

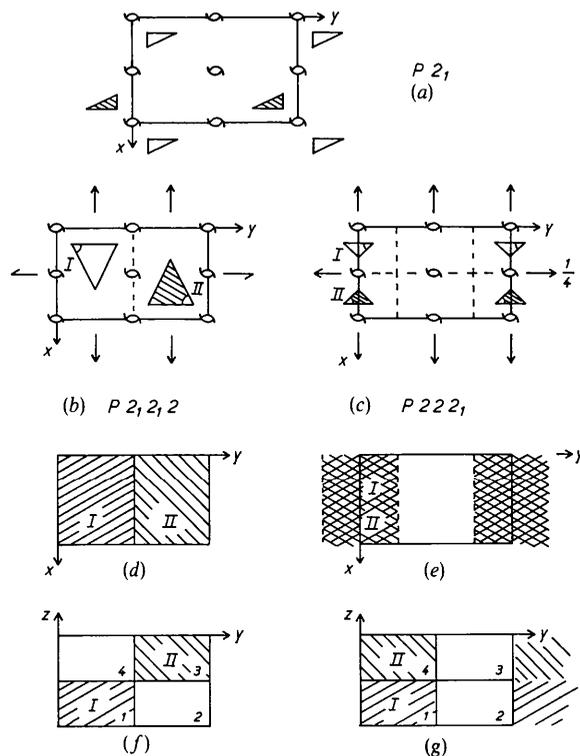


Fig. 1. Groupes spatiaux correspondant à deux unités formulaires par maille; comparaison des compacités.

Représentation plane de Belov	1 ^{re} représentation plane de Belov	Groupe de Fedorov à 2 niveaux
	14	$C_{2v}^2 = p m c 2_1$
	15	$C_{2v}^3 = p c c 2$
	16	$C_{2v}^5 = p c a 2_1$
	17	$C_{2v}^7 = p m n 2_1$
	18	$C_{2v}^9 = p b n 2_1$

Fig. 2. Groupes de Belov retenus pour les groupes pyramidaux compatibles avec les conditions initiales. Groupes de Schoenflies et Fedorov correspondants.

(3) $a=m$

m représente un miroir simple ou translatatoire. Les groupes de symétrie appartiennent à l'ensemble des groupes pyramidaux du système orthorhombique.

(a) *Groupes pyramidaux compatibles avec les conditions initiales.* Considérons la représentation plane des groupes à deux couleurs de Belov & Shubnikov (1964), telle que $Z=4$; éliminons toutes les solutions triviales ainsi que celles dont le réseau n'est pas primitif; des solutions restantes, ne retenons que celles qui permettent un enchaînement linéaire. Pour cela, découpons la maille en huit cases équivalentes, quatre de couleur noire au niveau 0 et quatre de couleur blanche au niveau $\frac{1}{2}$. L'axe binaire est perpendiculaire à la représentation plane.

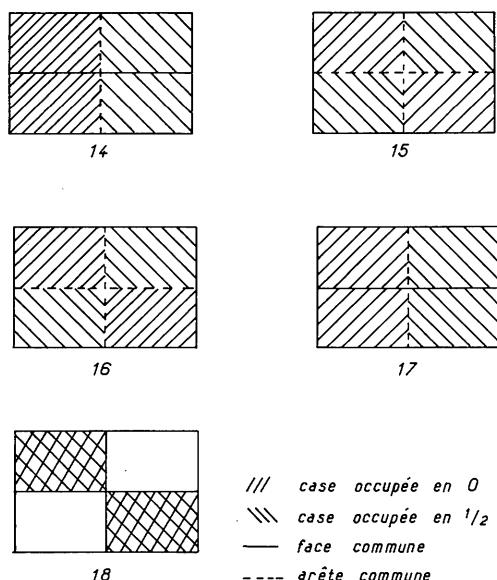


Fig. 3. Comparaison des compatibilités des groupes pyramidaux.

Pour qu'il y ait possibilité d'empilement linéaire perpendiculaire à l'axe 2_1 , il faut que toute case occupée soit accolée à une case vide de même couleur. Dans la représentation de Belov, les cases occupées sont marquées d'un triangle à couleur correspondante. Les groupes possibles de la représentation de Belov et les groupes de Schoenflies correspondantes sont donnés dans la Fig. 2. Nous obtenons cinq groupes spatiaux dont quatre seulement possèdent un axe 2_1 .

Les groupes pyramidaux compatibles avec les hypothèses sont: $Pmc2_1$, $Pca2_1$, $Pmn2_1$, $Pbn2_1$ ($Pna2_1$).

(b) *Groupes holoédres compatibles avec les conditions initiales.* Afin de maintenir quatre molécules dans la maille, il faut que l'axe binaire de la molécule soit confondu avec un axe binaire vrai du groupe spatial. Afin de conserver une même direction au vecteur moléculaire, l'axe binaire vrai du groupe spatial ne doit pas être perpendiculaire à un miroir vrai, ni posséder un centre de symétrie.

Les groupes holoédres sont des groupes pyramidaux dans lesquels la molécule prend une position particulière et fait intervenir son axe binaire. Afin de maintenir l'invariance de cet axe dans les translations de réseau et les opérations de symétrie, la molécule ne peut prendre qu'une cote 0 ou $\frac{1}{4}$ sur l'axe a (ou b) auquel elle est perpendiculaire.

A partir des cinq groupes pyramidaux déterminés précédemment, nous construisons huit groupes holoédres, compatibles avec les hypothèses de départ:

Groupes holoédres	Groupes pyramidaux
$Pbcm, Pmma$	14 $Pmc2_1$
$Pcca, Pccn$	15 $Pcc2$
$Pbcn, Pcca$	16 $Pca2_1$
$Pnna, Pccn, Pbcn$	18 $Pbn2_1$
$Pmna, Pmnn$	17 $Pmn2_1$

(c) *Comparaison des compacités des groupes pyramidaux.* Reprenons la maille découpée en huit cases,

Tableau 1. Groupes spatiaux possibles suivant Kitaigorodsky (1962)

Symétrie moléculaire dans le cristal	1	2	m	$\bar{1}$	mm	$2/m$	222	mmm
Compacité maximale	$P\bar{1}$ $P2_1$ $P2_1/c$ Pca Pna $P2_12_12_1$	Rien	Rien	$P\bar{1}$ * $P2_1/c$ $C2/c$ $Pbca$	Rien	Rien	Rien	Rien
Limite de la compacité maximale	Rien	$C2/c$ $P2_12_12_1$ $Pbcn$	Pmc Cmc $Pnma$	Rien	Fmm $Pmma$ $Pmnm$	$C2/m$ $Pbam$ $Cmca$ $Pnmm$	$C222$ $F222$ $I222$ $Ccca$	$Cmmm$ $Fmmm$ $Immm$
Possible	$P1$ Cc $C2$ $P2_12_12_1$ $Pbca$	$C2$ Aba	Cm $P2_1/m$ Pmn Abm Ima $Pbcm$	$Pccn$	Rien	Rien	Rien	Rien

quatre blanches de cote $\frac{1}{2}$ et quatre noires de cote 0. Chaque case occupée est marquée d'un triangle à la couleur correspondante.

On considérera qu'un groupe de symétrie est d'autant plus 'logeable' donc probable que la surface commune aux cases occupées est plus faible; cette surface est minimale lorsqu'il n'y a contact qu'aux arêtes. Ce contact minimum est réalisé pour les groupes 15 et 16 de Belov (Fig. 3).

Le groupe pyramidal le plus probable est $Pca2_1$, et les groupes holoédres les plus probables sont $Pcca$ et $Pbcn$. Un tel raisonnement ne permet pas de classer les groupes énantiomorphes $P222_1$, $P2_12_12_1$, $P2_12_12_1$.

Conclusions

(1) Résultats concernant les dérivés trans-1,2 de l'acénaphène

Parmi les composés étudiés trans-1,2 dérivés de l'acénaphène, nous avons retrouvé les groupes spatiaux attendus, chaque fois que le réseau de Bravais est de type P :

$C_{12}H_8Cl_2$	antipode	$P2_12_12_1$	$Z=2$
$C_{12}H_8Br_2$	antipode	$P2_12_12_1$	$Z=2$
$C_{12}H_8(CH_3)_2$	antipode	$P2_12_12_1$	$Z=4$
$C_{12}H_8Br_2$	racémique	$Pca2_1$	$Z=4$
$C_{12}H_8(NO_3)_2$	racémique	$P2_1/c$	$Z=4$
$C_{12}H_8(CH_2OH)_2$	racémique	$P2_1/c$	$Z=4$

(2) Comparaison des groupes sélectionnés avec les groupes spatiaux les plus fréquents

Séparons les groupes spatiaux précédemment sélectionnés en trois catégories.

(a) *Groupes monocliniques* ($P2_1$; $P2_1/m$; $P2_1/c$). Ces groupes ne sont pas spécifiques au cas qui nous occupe, puisque seule la condition de l'axe binaire hélicoïdal perpendiculaire à l'axe de la molécule est retenue. C'est une condition générale d'empilement compact: axe binaire 2_1 perpendiculaire à un plan de grande compacité. Ces groupes sont donc attendus dans le cas général des composés moléculaires. Ils appartiennent

à la sélection de Kitaigorodsky (1962) (Tableau 1) et sont parmi les groupes spatiaux les plus fréquents pour les composés moléculaires (Zorkii & Bel'skii, 1971) (Tableau 2).

(b) *Groupes orthorhombiques hémiedres* ($P2_12_12_1$; $P2_12_12_1$; $P222_1$; $Pmc2_1$; $Pca2_1$; $Pmn2_1$; $Pbn2_1$). Ces groupes sont plus spécifiques au cas qui nous occupe puisque l'axe de la molécule est parallèle à un axe cristallographique. Ces groupes plus fréquents dans le cas présent ne sont certainement pas des groupes systématiquement fréquents pour l'ensemble des composés organiques. Nous les trouvons tous dans la sélection de Kitaigorodsky ainsi que dans la sélection de Zorkii mais certains pourcentages sont faibles voire très faibles.

(c) *Groupes orthorhombiques holoédres* ($Pbcm$; $Pcca$; $Pbcn$; $Pmna$; $Pccn$; $Pmma$; $Pmna$; $Pmnm$). La molécule occupe une position très particulière sur l'axe binaire. Il ne faut donc pas s'attendre à rencontrer ces groupes très fréquemment. Les groupes spatiaux proposés appartiennent tous à la table de sélection de Kitaigorodsky. Les groupes énantiomorphes de cette sélection sont tous apparus pour le cas qui nous occupe. Ceux qui ne sont pas communs aux deux ensembles, sont centrosymétriques ou pyramidaux; ce sont donc des groupes qui conviennent exclusivement aux racémates. La proportion relative des groupes spatiaux énantiomorphes possible, par rapport aux groupes spatiaux possédant un élément de symétrie inverse, est modifiée et, dans ces conditions, nous avons plus de chances de trouver un meilleur rapport conglomerat/racémate. Ceci est en accord avec les pourcentages relatifs observés par Collet, Brienne & Jacques (1972): 25% des molécules cristallisant sous forme de conglomerat possèdent un axe binaire.

Un tel raisonnement permettrait de sélectionner les groupes spatiaux les plus attendus pour les composés méso par exemple, composés dans lesquels la molécule possède un plan de symétrie.

Ce travail fait partie d'une thèse de Doctorat d'Etat Sciences Physiques enregistrée au CNRS sous le n° AO8779.

Références

- BELOV, N. V. & SHUBNIKOV, A. V. (1964). *Coloured Symmetry*. Oxford: Pergamon Press.
- COLLET, A., BRIENNE, M. J. & JACQUES, J. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, p. 127-132.
- KITAIGORODSKY, A. I. (1962). *Organic Chemical Crystallography*, pp. 84-112. New York: Consultants Bureau.
- PEDONE, C. & BENNEDETTI, E. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1970-1971.
- ZORKII, P. M. & BEL'SKII, V. K. (1971). *Sov. Phys. Crystallogr.* 15, 607-610.

Tableau 2. Statistique de Zorkii & Bel'skii (1971): fréquence des groupes spatiaux pour les composés moléculaires

Groupe	%
$P2_1/c$	36,2
$P2_12_12_1$	12,9
$P\bar{1}$	7,0
$P2_1$	6,8
$C2/c$	6,5
$Pbca$	4,2
$Pmna$	2,6
$Pna2_1$	1,8
$P2_1/m$	1,2
$C2$	1,0