

rait affecter les écarts-type des distances entre atomes lourds, le portant ainsi à $\sim 0,006$ Å. La Fig. 3 représente la vue stéréoscopique de la molécule.

Les auteurs remercient le Professeur R. H. Martin et M. J. Jespers de leur avoir soumis ce problème et fourni les cristaux et l'un d'entre eux (J. P. D.) remercie le Fonds National (Belge) de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il a bénéficié.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic programs for the IBM/360 system. National Research Council, Ottawa, Canada.
DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1973). *Acta Cryst. A* **29**, 231-234.
KAY, M. I., OKAYA, Y. & COX, D. E. (1971). *Acta Cryst. B* **27**, 26-33.
MARTIN, R. H., JESPEERS, J. & DEFAY, N. (1975). *Helv. Chim. Acta.* **58**, 776-779.

Acta Cryst. (1976). B32, 339

Etude des Mélanges d'Antipodes Optiques. XI.* Un Exemple de Solution Solide entre Enantiomères: le Nitroxyde de la Tétraméthyl-2,2,5,5 Hydroxy-3 Pyrrolidine. Etude Cristallographique

PAR B. CHION ET J. LAJZÉROWICZ

Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, B. P. n° 53, Centre de Tri, 38041 Grenoble Cedex, France

ET A. COLLET ET J. JACQUES

Laboratoire de Chimie Organique des Hormones (Groupe de recherche du CNRS n° 20), Collège de France, 11 Place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 8 avril 1975, accepté le 14 mai 1975)

Crystal structures of enantiomeric and racemic forms of the title compound have been determined. Unit cells are nearly identical and the space groups are respectively $P2_12_12_1$ and $Cmcm$. The crystal data are respectively $a = 9.953(3)$, $b = 6.678(2)$, $c = 13.940(4)$ Å, $Z = 4$, $d_{th} = 1.133(1)$ g cm $^{-3}$; and $a = 10.019(3)$, $b = 6.666(2)$, $c = 13.968(4)$ Å, $Z = 4$, $d_{th} = 1.119(1)$ g cm $^{-3}$. The racemic form is a solid solution with static disorder: it is in agreement with the phase diagram obtained.

On sait, depuis Roozeboom (1899), que dans un petit nombre de cas (moins d'une centaine à notre connaissance), deux énantiomères cristallisés peuvent fournir des solutions solides. La température de fusion du mélange racémique (pseudo-racémate) peut être alors, selon les cas, supérieure, inférieure ou égale à celle des

antipodes purs. Dans le présent mémoire, nous décrivons le dédoublement et l'étude cristallographique des nitroxydes de la tétraméthyl-2,2,5,5 hydroxy-3 pyrrolidine qui constitue un exemple de solution idéale entre énantiomères.†

* Partie X: Leclercq & Jacques. *Bull. Soc. Chim. Fr.* Sous presse.

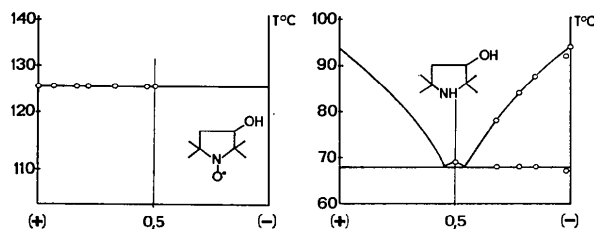
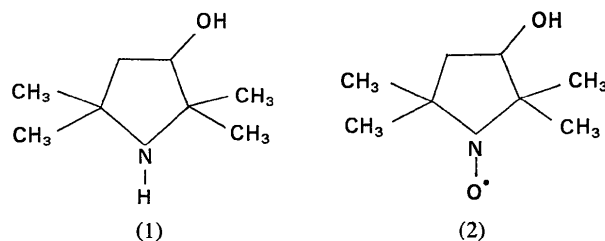


Fig. 1. Diagrammes de phase des mélanges des énantiomères: à droite de la tétraméthyl-2,2,5,5 hydroxy-3 pyrrolidine; à gauche, nitroxydes correspondants.



La tétraméthyl-2,2,5,5 hydroxy-3 pyrrolidine (1) (Pauly, 1902) est facilement dédoublee par l'intermé-

† La détermination de la structure des benzoylcarboximes (Baert, Mornon & Herpin, 1971) (cas de solution solide avec maximum) et des chloro phényl iminocampères (Baert, Foulon & Fourret, 1974) (cas de solutions solides avec minimum) est actuellement en cours d'achèvement.

diaire du sel qu'elle forme avec l'acide dibenzoyltartrique. Une seule cristallisation fournit un sel dont on régénère une amine, optiquement pure après recristallisation dans l'hexane. Cet exemple illustre une nouvelle fois l'avantage qu'il y a, lorsque l'allure du diagramme de phase entre énantiomères est favorable, de recristalliser un corps partiellement dédoublé, plutôt que de poursuivre la purification des sels diastéréoisomères.

Le diagramme de phase entre les deux énantiomères de (1) (Fig. 1) confirme l'existence d'un racémique vrai n'existant que dans un très petit domaine de compositions. Cette amine dédoublée est oxydée selon Rozantsev (1970) en nitroxyde cherché. Le diagramme de phase entre énantiomères est typique d'une solution solide parfaite.

Partie expérimentale

Synthèses

Dédoublément du tétraméthyl-2,2,5,5 hydroxy-3 pyrrolidine (1): 2,88 g d'amine (\pm) et 7,52 g d'acide (-)-dibenzoyltartrique dans 30 cm³ d'éthanol donnent, au bout de 22 h, 4,9 g de sel *A*, que l'on recristallise dans 40 cm³ d'éthanol; rendement 2,85 g. Ce produit est décomposé par 8 cm³ de HCl 1,2 *N*, l'acide dibenzoyltartrique extrait de l'éther. La phase aqueuse est alcalinisée par 3 cm³ de soude 12 *N* et l'amine extraite à l'éther. On obtient 780 mg, $[\alpha]_{578}^{25} = +8,95^\circ$ (acétone). Recristallisation dans 20 cm³ d'hexane: 636 mg, $F = 93,5^\circ$, $[\alpha]_{578}^{25} = +10,4^\circ$ (acétone, $c = 2$).

Les eaux-mères de *A* sont évaporées à sec et le sel résiduel (6 g) décomposé comme ci-dessus. On obtient 1 g d'amine $[\alpha]_{578}^{30} = -5,46^\circ$ (acétone) qui, après trois recristallisations dans l'hexane, est optiquement pure d'après la microcalorimétrie: * 435 mg, $F = 94^\circ$, $[\alpha]_{578}^{25} = -10,45^\circ$ (acétone, $c = 2$).

(+) et (-) tétraméthyl-2,2,5,5 hydroxy-3 pyrrolidine oxyde-1 (2): Les nitroxydes (+) et (-) (2) sont obtenus par oxydation des amines énantiomères précédentes, selon Rozantsev (1970).

A partir de l'amine (+) (1) on obtient ainsi (-) (2), $F = 126^\circ$, $[\alpha]_{578}^{25} = -60^\circ$, $[\alpha]_{546}^{25} = -86^\circ$, $[\alpha]_{364}^{25} = +345^\circ$ (MeOH, $c = 0,6$).

Méthodes de détermination des structures du TMHP (+) et du TMHP (\pm)

Les monocristaux sur lesquels nous avons fait les mesures d'intensité de diffraction RX ont été obtenus par évaporation d'une solution de benzène-acétone.

Les cristaux se présentaient sous forme de parallélépipèdes allongés de couleur jaune (les morphologies des cristaux de TMHP (+) et de TMHP (\pm) sont très voisines).

* Déterminée selon Fouquey & Jacques (1966) à l'aide d'un microcalorimètre différentiel enregistreur (Perkin-Elmer DSC 2). Le même appareil a été utilisé pour l'établissement des diagrammes de phase entre énantiomères, selon Fouquey & Leclercq (1970).

Les mesures d'intensités ont été faites sur le diffractomètre quatre cercles Siemens de l'Institut Laue-Langevin, de Grenoble. La longueur d'onde utilisée était la raie $K\alpha$ du molybdène.

Recherche des structures: Nous avons commencé par étudier la structure du pseudo-racémate, puis nous avons travaillé sur l'énantiomère. Une fois la structure de ce dernier faite, nous avons un bon modèle moléculaire, ce qui nous a permis de terminer l'affinement de la structure de la solution solide racémique.

(a) Pseudo-racémate TMHP (\pm): La recherche de structure a été menée à l'aide des méthodes directes et du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Nous avons essayé les différents groupes possibles, mais *Cmcm* s'est avéré le meilleur. Nous obtenions un modèle moléculaire plan [y compris le O(9)] et très symétrique qui était, en fait, une 'moyenne' entre les quatre positions possibles des molécules se correspondant par les éléments de symétrie *2mm*.

En nous servant de la position et de l'orientation approximativement trouvées pour cette molécule et d'un modèle moléculaire chimiquement plus vraisemblable (dédoublé de la molécule de l'acide carboxy-3 tétraméthyl-2,2,5,5 pyrrolidinyloxy-1), nous avons fait un affinement par bloc moléculaire avec le programme *ORION* (Andre, Fourme & Renaud, 1971).

(b) Enantiomère TMHP (+): Le diagramme de phases du composé (Fig. 1) et la similitude des mailles nous permettaient de penser qu'il y avait isomorphie entre les deux structures. Nous avons donc commencé l'affinement avec le modèle moléculaire utilisé pour le TMHP (\pm) et en partant d'une position dans la maille identique à l'une de celles obtenues (nous avons choisi *A1*, voir Tableau 3) pour le TMHP (\pm). Cet affinement a bien convergé.

Techniques d'affinement

(a) Enantiomère: Nous avons affiné la structure suivant la technique classique d'affinement des coordonnées et facteurs de températures des atomes, avec le programme *XFLS 3* (Busing, Martin & Levy, 1971).

L'affinement portait sur 100 paramètres (coordonnées et facteurs de température anisotropes des atomes lourds).

Nous disposions de 864 intensités supérieures à 3σ .* Les hydrogènes, dont les coordonnées ont été obtenues sur des sections de Fourier différence, ont été introduits, mais non affinés. Les valeurs obtenues pour le facteur *R* sont: $R = 0,08$, $R_w = 0,11$. La pondération résulte de l'étude de la courbe $\omega(F_o - F_c)^2$ en fonction de F_o (Cruickshank, 1969).

(b) Solution solide: La technique précédente d'affinement par atome n'étant pas significative pour une

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31128: 12 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

structure désordonnée, nous avons utilisé un affinement par bloc moléculaire. Les paramètres affinés sont les coordonnées $u_1, u_2, u_3, \theta_1, \theta_2, \theta_3$ du bloc [voir *Description du TMHP* (\pm)] et les coefficients des tenseurs T, L et S qui rendent compte de l'agitation thermique. Nous avons ainsi affiné 27 paramètres. Nous disposons de 380 intensités supérieures à 3σ . Les valeurs du facteur R obtenus sont: $R=0,08$, $R_w=0,07$ (pondération unitaire).

Il est à noter que les tenseurs TLS sont tout à fait significatifs, car le facteur R avec un B global isotrope valait 0,18.

Essai de recherche de la configuration absolue du TMHP (+): La détermination de la configuration absolue du TMHP (+) a été menée à bien par des méthodes chimiques décrites dans un autre mémoire (Collet, Jacques, Chion & Lajzerowicz, 1975). Cette détermination paraît, en effet, très difficile (Engel, 1972) par les méthodes radiocristallographiques; le calcul nous a montré que les différences d'intensités

$I(hkl)$ et $I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ n'atteignaient au maximum 1% que pour une vingtaine de raies.

Données cristallographiques: mailles et groupes d'espace des composés (1) et (2)

(a) Tétraméthyl-2,2,5,5 hydroxy-3 pyrrolidine (1)

Enantiomère: $a_E=5,8$, $b_E=14,2$, $c_E=6,0$ Å, $\beta_E=114,9^\circ$. Groupe d'espace $P2_1$, $Z=2$; les deux molécules de la maille se déduisent l'une de l'autre par un axe hélicoïdal 2_1 .

Racémique vrai: $a_R=5,8$, $b_R=10,7$, $c_R=14,8$ Å. Groupe d'espace $Pna2_1$ ($Pnam$ est peu probable, car il imposerait, pour les molécules, des positions spéciales incompatibles avec leur symétrie); $Z=4$.

Remarquons que la maille du racémate est une maille multiple de celle de l'énantiomère.

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_E &= \mathbf{a}_R \\ \mathbf{b}_E &= \mathbf{c}_R \\ 2\mathbf{c}_E + \mathbf{a}_E &= \mathbf{b}_R. \end{aligned}$$

Il est relativement fréquent de trouver une telle analogie de maille entre l'énantiomère et le racémate (Perucaud, Canceill & Jacques, 1974; Benedetti, Pedone & Sirigu, 1972; Chion & Lajzerowicz, 1975).

(b) Tétraméthyl-2,2,5,5 hydroxy-3 pyrrolidine oxyle-1 (2)

Enantiomère [TMHP (+)]: $a=9,953(3)$, $b=6,678(2)$, $c=13,940(4)$ Å, $V=926(1)$ Å³. Groupe d'espace $P2_12_12_1$; $Z=4$ (une molécule en position générale); $d_{th}=1,133(1)$ g cm⁻³.

Solution solide [TMHP (\pm): pseudo racémate]: $a=10,019(3)$, $b=6,666(2)$, $c=13,968(4)$, $V=938(1)$ Å³, $Z=4$; $d_{th}=1,119(1)$ g cm⁻³. Groupes d'espace possibles: $Cmcm$ (quatre molécules en position spéciale d'ordre 4 et de symétrie $2mm$) $Cmc2_1$ (quatre molécules en position spéciale d'ordre 2 et de symétrie m) $Ama2$ (quatre molécules en position spéciale d'ordre 2 et de symétrie m ou 2).

La molécule ne possédant pas d'éléments de symétrie, il s'agit d'une structure désordonnée (nous n'avons néanmoins pas remarqué de trainées de diffusion sur les clichés de diffraction X).

Lorsque le dédoublement du TMHP a été fait, le caractère de pseudo racémate du mélange racémique

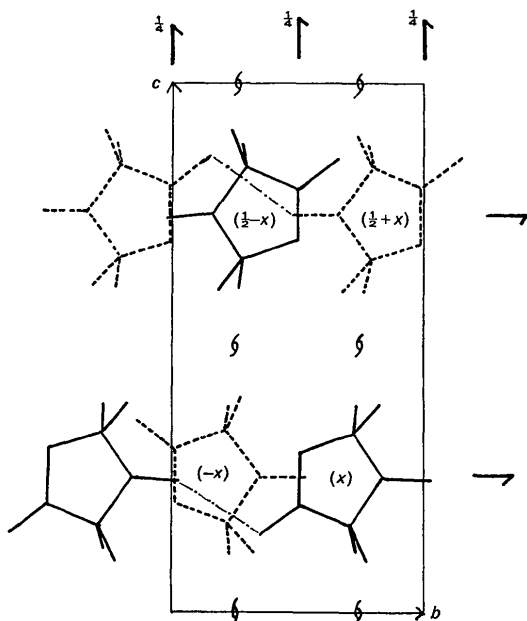


Fig. 2. Projection sur le plan bc de la structure du TMHP (+). Les cotes des molécules sont notées sur la figure ($x \sim 0,25$). Les liaisons H sont notées $- \cdot - \cdot -$.

Tableau 1. Coordonnées et facteurs de température anisotropes des atomes lourds dans le TMHP (+)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
N(1)	0,2802 (5)	0,8345 (5)	0,2514 (2)	0,0175 (5)	0,0131 (7)	0,0044 (2)	-0,0004 (6)	-0,0013 (3)	0,0005 (3)
C(2)	0,2767 (5)	0,7087 (7)	0,1642 (3)	0,0114 (5)	0,0189 (10)	0,0039 (2)	0,0003 (7)	-0,0010 (3)	0,0006 (4)
C(3)	0,2866 (5)	0,5016 (7)	0,2096 (3)	0,0122 (5)	0,0157 (8)	0,0045 (2)	-0,0003 (7)	-0,0004 (3)	-0,0003 (4)
C(4)	0,2163 (6)	0,5191 (7)	0,3069 (3)	0,0124 (5)	0,0183 (10)	0,0056 (2)	-0,0036 (7)	0,0010 (3)	0,0010 (4)
C(5)	0,2517 (4)	0,7275 (7)	0,3429 (3)	0,0106 (5)	0,0204 (10)	0,0039 (2)	0,0014 (6)	0,0005 (2)	-0,0000 (4)
O(6)	0,3065 (7)	1,0196 (5)	0,2481 (3)	0,0370 (11)	0,0145 (7)	0,0069 (3)	-0,0033 (8)	-0,0038 (5)	0,0001 (4)
C(7)	0,1424 (6)	0,7452 (9)	0,1119 (4)	0,0162 (7)	0,0256 (6)	0,0070 (3)	0,0041 (9)	-0,0047 (4)	0,0011 (6)
C(8)	0,3964 (7)	0,7567 (11)	0,1007 (4)	0,0183 (8)	0,0325 (17)	0,0059 (3)	-0,0039 (11)	0,0016 (4)	0,0027 (7)
O(9)	0,2304 (5)	0,3539 (6)	0,1508 (3)	0,0231 (7)	0,0217 (9)	0,0081 (3)	-0,0013 (7)	-0,0038 (4)	-0,0015 (4)
C(10)	0,1387 (7)	0,8342 (13)	0,3962 (5)	0,0175 (8)	0,0521 (25)	0,0079 (4)	0,0089 (13)	0,0028 (5)	-0,0050 (9)
C(11)	0,3811 (6)	0,7334 (9)	0,4022 (4)	0,0158 (6)	0,0270 (13)	0,0052 (3)	-0,0029 (9)	-0,0023 (4)	0,0019 (6)

confirmé et le groupe d'espace des cristaux d'énantiomères déterminé, le groupe d'espace du TMHP (\pm) a pu être choisi sans ambiguïté. En effet, seul le groupe *Cmcm* possède $P2_12_12_1$, groupe de l'énantiomère, comme sous-groupe.

Structures cristallographiques du TMHP(+) et du TMHP(\pm)

Description du TMHP (+)

Structure: Les coordonnées et facteurs de température anisotropes des atomes lourds sont donnés dans le Tableau 1, les coordonnées et facteurs de température des hydrogènes dans le Tableau 2. La Fig. 2 montre la projection de la structure sur le plan *bc*. Les molécules sont reliées entre elles par un réseau de liaisons hydrogènes. Ces liaisons interviennent entre les groupements OH et ON de molécules se déduisant par la translation *b*. La distance entre les deux oxygènes est de 2,72 Å. L'angle [N(1) O(6) \cdots O(9)] vaut 144° et l'angle [O(6) \cdots O(9) C(3)], 103°.

Tableau 2. Coordonnées des hydrogènes dans le TMHP (+)

Les facteurs de température isotrope ont été pris égaux à 5,0 Å².

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H1(C7)	0,150	0,890	0,075
H2(C7)	0,061	0,752	0,164
H3(C7)	0,126	0,637	0,059
H1(C8)	0,500	0,741	0,142
H2(C8)	0,388	0,916	0,076
H3(C8)	0,397	0,666	0,037
H1(C10)	0,166	0,990	0,408
H2(C10)	0,120	0,764	0,465
H3(C10)	0,046	0,830	0,354
H1(C11)	0,371	0,643	0,467
H2(C11)	0,406	0,887	0,422
H3(C11)	0,465	0,672	0,359
H1(C3)	0,394	0,466	0,223
H1(C4)	0,257	0,408	0,356
H2(C4)	0,108	0,509	0,297

Modèle moléculaire: La Fig. 3 indique les distances et les angles du modèle moléculaire obtenu. La molécule adopte une conformation demi-chaîse. Le groupement $\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{N}-\text{O}$ est plan. Cette conformation se retrouve, à de petites variations près, dans l'acide carboxy-3 tétraméthyl-2,2,5,5 pyrrolidinyl oxyle-1 et dans

l'amide correspondante (Wetherington, Ament & Moncrieff, 1974; Chion & Lajzerowicz, 1975; Collet Jacques, Chion & Lajzerowicz, 1975).

Description du TMHP (\pm)

– Sur chacun des sites occupés par les molécules, nous avons une probabilité $\frac{1}{4}$ de trouver la molécule dans les positions notées *A1*, *A2*, *B1*, *B2* (voir Tableau 3) qui se correspondent par les éléments de symétrie *2mm* du groupe *Cmcm* (les molécules de types *A1* et *A2* se déduisant par l'axe binaire sont le même énantiomère).

– La position et l'orientation d'une molécule dans la maille sont définies à l'aide des six paramètres $u_1, u_2, u_3, \theta_1, \theta_2, \theta_3$. Les coordonnées u_1, u_2, u_3 sont les coordonnées de l'atome N(1) dans la maille cristallographique et les angles $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ sont les angles dont il faut faire tourner un trièdre N(1)XYZ lié à la molécule successivement autour de *a*, *b* et *c* pour l'amener en

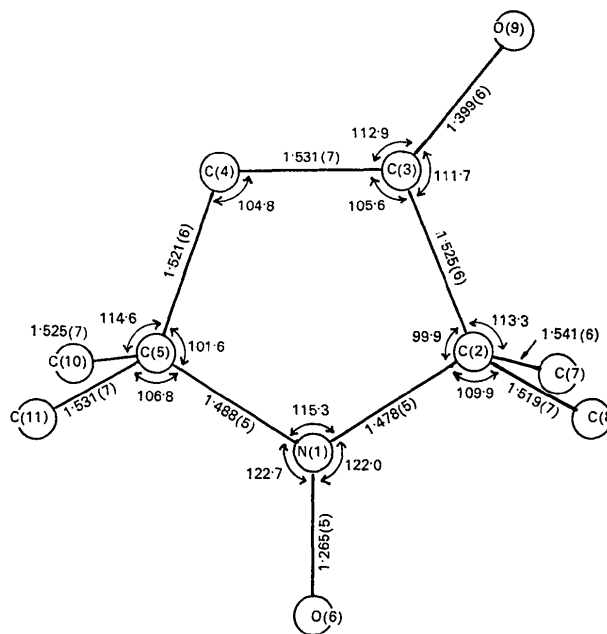


Fig. 3. Distances et angles du modèle moléculaire. N(1)C(2)C(3) 108,7°; C(8)C(2)C(3) 112,5°; C(8)C(2)C(7) 111,8°; N(1)C(5)C(10) 109,5°; C(4)C(5)C(11) 113,3°; C(10)C(5)C(11) 110,2°. σ sur les angles 0,4°.

Tableau 3. Coordonnées et orientation dans la maille, de la molécule de TMHP (+) et des quatre positions possibles des molécules du TMHP (\pm)

	Paramètres de position			Paramètres d'orientation		
	u_1	u_2	u_3	θ_1	θ_2	θ_3
TMHP (+)	0,2802	0,8345	0,2514	83,8°	2,1°	78,1°
TMHP (\pm)*						
A1(<i>x, y, z</i>)	0,2741	0,8348	0,2482	86,7	1,6	81,9
B1($\frac{1}{2}-x, y, z$)	0,2259	0,8348	0,2482	93,3	1,6	98,0
B2(<i>x, y, z</i> + $\frac{1}{2}$)	0,2741	0,8348	0,2518	86,7	-1,6	81,9
A2($\frac{1}{2}-x, y, z$ + $\frac{1}{2}$)	0,2259	0,8348	0,2518	93,3	-1,6	98,0

* L'origine du groupe d'espace *Cmcm* du TMHP (\pm) a été prise en ($\frac{1}{2}, 0, 0$) par rapport à la description classique.

coïncidence avec le trièdre de la maille [nous avons choisi $N(1)X$ parallèle à $N(1)O(6)$, et $N(1)Y$ parallèle à $C(1)C(2)$]. Ces six paramètres sont ceux affinés dans le programme d'affinement par bloc moléculaire *ORION* (Andre, Fourme & Renaud, 1971).

— Le Tableau 3 donne les positions et les orientations des molécules de types $A1$, $A2$, $B1$, $B2$ dans le TMHP (\pm) obtenues par affinement de la structure.

L'agitation thermique a été traitée à l'aide des tenseurs TLS dont les composantes finales sont données dans le Tableau 4 (voir partie expérimentale). Le fait que l'affinement converge de façon satisfaisante avec un modèle moléculaire identique à l'énantiomère montre bien qu'il s'agit de la même conformation moléculaire.

Sur un site donné, les quatre positions possibles des molécules sont très voisines, comme le montrent le

Tableau 4. *Ellipsoïdes T et L: longueurs des axes propres et angles (α, β, γ) des axes propres avec les axes a, b et c de la maille*

	Amplitude	α	β	γ
T_{xx}	0,22 Å	84,4°	33,6°	56,9°
T_{yy}	0,38	93,6	56,5	146,3
T_{zz}	0,65	6,6	92,7	96,0
L_{xx}	3,5°	13,7	103,7	88,9
L_{yy}	5,5	103,6	162,8	79,7
L_{zz}	7,6	88,6	79,7	10,3

Tableau 5. *Longueurs des liaisons hydrogènes entre les différentes molécules dans le TMHP (+)*

Les angles varient entre 139 et 146° pour $[N(1)O(6) \cdots O(9)]$ et entre 100 et 110° pour $[O(6) \cdots O(9)C(3)]$.

$A1 \cdots A1$	2,662 Å
$A1 \cdots B1$	2,626
$A1 \cdots B2$	2,728
$A1 \cdots A2$	2,693

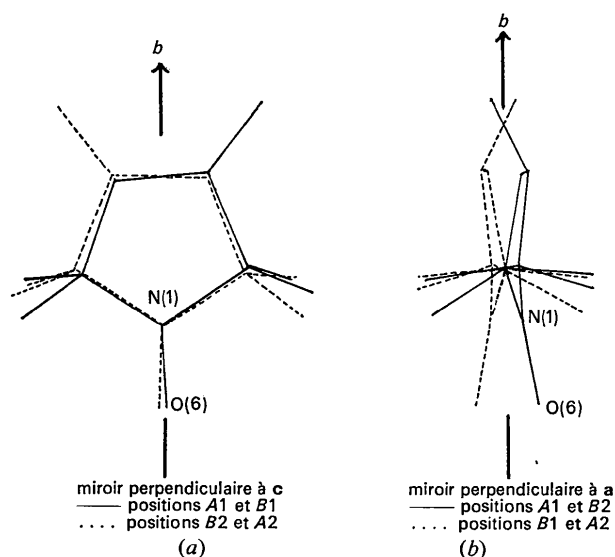


Fig. 4. Projection des quatre orientations possibles de la molécule du TMHP (\pm) sur (a) le plan bc , (b) le plan ba .

Tableau 3 déjà cité, la Fig. 4 et la géométrie des liaisons hydrogènes dont rend compte le Tableau 5.

Comparaison des deux structures

Le Tableau 3 permet de comparer les coordonnées et orientations de la molécule du TMHP (+) et des quatre positions possibles des molécules du TMHP (\pm).

Les distances de van der Waals pour le TMHP (\pm), entre une molécule donnée et une molécule voisine ayant l'une quelconque des quatre orientations possibles sont normales (les plus courtes distances trouvées sont de l'ordre de 3,53 Å pour des distances C-C). Par ailleurs, les molécules dans le TMHP (\pm) sont disposées de telle façon que le réseau de liaisons hydrogènes existe toujours, quel que soit l'environnement ($A1$, $A2$, $B1$ ou $B2$) que l'on considère pour une molécule donnée (Tableau 5).

Nous avons étudié ces deux composés du point de vue compacité (Kitaigorodsky, 1973). Le coefficient de compacité du TMHP (+) (rapport du volume occupé par les molécules au volume qui leur est offert dans la maille) vaut 0,71, ce qui est relativement élevé. Par ailleurs, nous avons évalué les coefficients d'isomorphisme (Kitaigorodsky, 1973) entre deux molécules ayant les orientations $A1$ et $B1$ ou $A1$ et $B2$ (c'est-à-dire les deux possibilités de paires d'énantiomères). Ce coefficient est défini par:

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{NR}}{V_R}$$

V_{NR} volume de non recouvrement, V_R volume de recouvrement. Ces volumes ont été évalués à partir des positions réelles des molécules dans la structure. Nous trouvons, pour les deux cas, des valeurs de ε très voisines, $\varepsilon = 0,66$. Cette valeur expérimentale est faible par rapport aux valeurs théoriques données par Kitaigorodsky ($\varepsilon > 0,9$ pour une miscibilité en toutes proportions).

En conclusion, nous constatons que la place disponible sur chaque site est suffisante pour mettre une molécule indifféremment dans l'une quelconque des quatre orientations trouvées, sans que le réseau des liaisons hydrogènes soit perturbé. On comprend donc la possibilité d'existence d'une telle solution solide malgré le taux de compacité déjà élevé du TMHP (+). Le fait qu'elle se forme avec un désordre portant sur quatre positions, et non deux, correspondant simplement à deux énantiomères (avec alors le groupe d'espace $Pnma$) est cohérent avec le fait que le coefficient de recouvrement est le même pour les deux possibilités de paires d'énantiomères. La solution solide formée ne comporte sans doute pas d'ordre à courte distance, c'est-à-dire que sur un site donné, on a, d'une façon aléatoire, une molécule possédant l'une quelconque des quatre orientations. Ceci est en concordance avec le diagramme de phase (qui est celui d'une solution solide idéale) et avec l'absence de traînées de diffusion sur les clichés de rayons X.

Conclusion

Les règles générales énoncées par Kitaigorodsky (1973) sur la miscibilité de deux molécules organiques quelconques M_1 et M_2 doivent s'appliquer dans le cas particulier où ces molécules sont des énantiomères. L'isomorphisme cristallin entre les cristaux antipodes est alors certain; c'est donc l'homéomorphisme moléculaire, chiffré par le coefficient ε défini plus haut, qui devient le facteur prépondérant. Effectivement, dans la plupart des exemples de solutions solides entre énantiomères, il semble que ce coefficient doive être grand (benzoyl-carboximes; mésomorphes: molécules choléstériques antipodales). Dans d'autres cas, la miscibilité fait intervenir la mobilité des molécules à l'état solide (cristaux plastiques: camphre, bornéol, ...). Dans le cas particulier du TMHP étudié dans ce travail, signalons, encore une fois, que la valeur du coefficient ε : 0,66 trouvée dans le cristal est nettement en dehors des coefficients habituellement admis comme nécessaires à la miscibilité.

Un caractère particulier aux solutions solides entre énantiomères est à relever. Dans le cas général d'une solution solide à distribution uniforme des deux molécules M_1 et M_2 sur les sites moléculaires, la symétrie des cristaux ne peut être qu'égale ou inférieure à celle des cristaux M_1 et M_2 . Dans le cas d'énantiomères, cette symétrie peut brusquement augmenter pour le mélange racémique, soit que l'on ait – comme pour le TMHP – une structure présentant un ordre avec apparition d'éléments de symétrie inverse statistiques – dans notre cas, $P2_12_12_1 \rightarrow Cmcm$ – soit qu'éventuellement apparaisse, toujours pour le mélange racémique, une structure ordonnée (pseudo-racémate) avec des éléments de symétrie inverse nouveaux (il nous semble alors nécessaire que les cristaux M_1 et M_2 possèdent des molécules sur au moins deux positions générales).

Nous espérons que d'autres études de solutions solides entre énantiomères permettront ultérieurement de compléter ces premières observations.

Nous tenons à remercier Mlle Dupeyre, du Laboratoire de Chimie Organique Physique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, qui a synthétisé les premiers cristaux de ce composé, et M Commandeur, du Laboratoire de Spectrométrie Physique, qui l'a ensuite synthétisé en grande quantité.

Références

- ANDRE, D., FOURME, R. & RENAUD, M. (1971). *Acta Cryst.* B27, 2371–2380.
- BAERT, F., FOULON, M. & FOURET, R. (1974). *Cryst. Struct. Commun.* A paraître.
- BAERT, F., MORNON, J. P. & HERPIN, P. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 273, 231–234.
- BENEDETTI, E., PEDONE, C. & SIRIGU, A. (1972). *Acta Cryst.* B29, 730–733.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1971). *XFLS 3*. Oak Ridge National Laboratory.
- CHION, B. & LAJZÉROWICZ, J. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1430–1435.
- COLLET, A., JACQUES, J., CHION, B. & LAJZÉROWICZ, J. (1975). *Tetrahedron*. A paraître.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1969). *Crystallographic Computing*, p. 195. Copenhagen: Munksgaard.
- ENGEL, D. W. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1496–1508.
- FOUQUEY, C. & JACQUES, J. (1966). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 165–167.
- FOUQUEY, C. & LECLERCQ, M. (1970). *Tetrahedron*, 26, 5637–5651.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
- KITAIGORODSKY, A. T. (1973). *Molecular Crystals and Molecules*. London & New York: Academic Press.
- PAULY, H. (1902). *Liebigs Ann.* 322, 77–87.
- PERUCAUD, M. C., CANCELL, J. & JACQUES, J. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1011–1014.
- ROOZEBOOM, H. W. B. (1899). *Z. phys. Chem.* 28, 494–499.
- ROZANTSEV, E. G. (1970). *Free Nitroxyl Radicals*, p. 209. New York: Plenum Press.
- WETHERINGTON, J. B., AMENT, S. & MONCRIEFF, J. W. (1974). *Acta Cryst.* B30, 568–573.