

plexes d'un même feuillet parallèle à $(1\bar{1}0)$ (Fig. 3), mais aussi entre deux bandes consécutives.

Nous remercions M. B. Bachet pour sa contribution efficace apportée au cours des mesures diffractométriques.

Références

- BAGGIO, S. & BECKA, L. N. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 946–954.
- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1975). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **98**, 218–222.
- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2153–2159.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- COREY, E. J. & BAILAR, J. C. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 2620–2629.
- ENEMARK, J. H., QUINBY, M. S., REED, L. L., STEUCK, M. J. & WALTHERS, K. K. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 2397–2403.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, p. 16. New York: Benjamin.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- IUPAC (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 1–5.
- KANAZAWA, Y. & MATSUMOTO, T. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 282–284.
- KUNDELL, F. A., HAZELL, R. G. & RASMUSSEN, S. E. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2879–2881.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968a). *Inorg. Chem.* **7**, 1362–1373.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968b). *Inorg. Chem.* **7**, 842–844.
- ROLLINSON, C. L. & BAILAR, J. C. (1946). *Inorg. Synth.* **2**, 196–202.
- SHINTANI, H., SATO, S. & SAITO, Y. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1184–1188.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2069–2076.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 194–198.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* Sous presse.
- WILLIAMS, R. J., LARSON, A. C. & CROMER, D. T. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 858–864.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1920–1926

Détermination Structurale à 133 K de $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ et Etude de la Conformation de l'Ion Complexe en Fonction de la Température entre 293 et 133 K

PAR CATHERINE BROUTY, PIERRE SPINAT, ANNICK WHULER ET PAULETTE HERPIN

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Associé au CNRS, Tour 16, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 29 octobre 1976, accepté le 6 décembre 1976)

The structure of $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ has been determined at 133 K. There is no transformation during the temperature decrease and the volume of the unit cell loses 2.7% of its value on going from 293 to 133 K. The structural repartition of atoms is not modified, but the disorder of conformation which existed at 293 K has disappeared completely. The ion configuration becomes at 133 K for $(+)\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$ $A(\delta\delta\delta)$. A study of the evolution of this disorder during a decrease in temperature shows that this phenomenon is continuous and reversible: it is a dynamic disorder. The order (*lel-lel-lel*) is reached at 193 K.

Introduction

La détermination structurale à température ambiante du $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ a révélé l'existence d'un désordre conformationnel (*lel-ob*) sur un des trois ligands chélatés éthylènediamine de l'ion complexe (Brouty, Spinat, Whuler & Herpin, 1977). La configuration de l'ion $(+)\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$ a pu être résolue avec

précision à 293 K: $A[\delta\delta$ (70% δ , 30% λ)]. Il a donc paru intéressant d'étudier l'influence de la température sur la conformation de l'ion complexe; pour cela la structure du $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ a été déterminée à 133 K. Puis une étude de l'évolution du désordre conformationnel a été entreprise entre 293 K et 133 K. Ce travail se propose de préciser le rôle des interactions par liaison hydrogène dans les changements

de conformation de tels ligands à l'état cristallin, et d'élucider les questions soulevées par différents auteurs (Williams, Larson & Cromer, 1972) sur la nature du désordre conformationnel signalé dans des complexes du type $M(en)_2X_n$.

I. Détermination structurale à 133 K

Le cristal étudié, de taille approximative $0,5 \times 0,5 \times 0,5$ mm, est monté sur la platine goniométrique d'un dif-

fractomètre automatique quatre cercles, Philips PW 1100, équipé d'un système de refroidissement par jet d'azote gazeux. La mise en température du cristal à 133 K a été effectuée en 6 h par paliers successifs. Les valeurs des paramètres de la maille cristalline du composé, sont contrôlées à chaque étape du refroidissement. Entre 293 et 133 K aucune anomalie ni transformation n'est apparue. Les paramètres cristallins de la maille $P2_1/b$ deviennent à 133 K: $a = 15,598 \pm 0,001$, $b = 17,710 \pm 0,004$, $c = 9,37 \pm 0,02$ Å, $\gamma = 131,4^\circ$, $V = 1942$ Å³.

Tableau 1. *Positions atomiques ($\times 10^4$) de $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ et facteurs d'agitation thermique à 133 K*

Les atomes de carbone et d'azote des groupements thiocyanate sont notés CS et NS.

	<i>m</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Cr	1,00	2590 (0)	2525 (0)	2452 (1)	1,4
N(1)	1,00	1376 (3)	1192 (3)	1362 (4)	2,0
N(2)	1,00	3920 (3)	3755 (2)	3644 (4)	1,9
N(3)	1,00	3707 (3)	2516 (2)	1259 (4)	1,8
N(4)	1,00	1364 (3)	2498 (3)	3377 (4)	2,4
N(5)	1,00	2645 (3)	3424 (3)	966 (4)	2,1
N(6)	1,00	2545 (3)	1739 (2)	4149 (4)	1,8
C(1)	1,00	1931 (4)	827 (3)	752 (5)	2,2
C(2)	1,00	4316 (3)	3414 (3)	4691 (4)	1,9
C(3)	1,00	3061 (3)	1723 (3)	137 (4)	2,1
C(4L)	1,00	969 (4)	2829 (4)	2315 (6)	3,9
C(5L)	1,00	1998 (5)	3710 (4)	1518 (7)	3,9
C(6)	1,00	3263 (4)	2444 (3)	5347 (4)	2,1
H1(N1)	1,00	1147 (54)	1339 (48)	656 (72)	1,1 (1,3)
H2(N1)	1,00	801 (48)	660 (42)	2025 (63)	1,0 (1,1)
H1(N2)	1,00	3656 (59)	4056 (53)	3932 (79)	3,3 (1,5)
H2(N2)	1,00	4517 (56)	4283 (49)	2980 (73)	2,4 (1,4)
H1(N3)	1,00	4055 (58)	2353 (52)	2099 (78)	2,0 (1,5)
H2(N3)	1,00	4169 (47)	3092 (43)	750 (61)	0,7 (1,0)
H1(N4L)	1,00	1711 (48)	2993 (44)	4156 (65)	1,6 (1,1)
H2(N4L)	1,00	794 (74)	1926 (67)	3438 (95)	4,5 (2,1)
H1(N5L)	1,00	2351 (57)	3041 (51)	231 (78)	2,3 (1,5)
H2(N5L)	1,00	3393 (55)	4069 (49)	944 (71)	2,4 (1,3)
H1(N6)	1,00	2763 (61)	1416 (54)	3756 (79)	3,4 (1,6)
H2(N6)	1,00	1797 (63)	1196 (54)	4329 (78)	3,1 (1,6)
H1(C1)	1,00	1459 (39)	324 (35)	53 (53)	0,4 (0,0)
H2(C1)	1,00	1938 (39)	509 (35)	1554 (52)	0,4 (0,0)
H1(C2)	1,00	4738 (43)	3906 (39)	5447 (57)	0,4 (1,0)
H2(C2)	1,00	4754 (39)	3299 (35)	4168 (53)	0,4 (0,0)
H1(C3)	1,00	3475 (45)	1532 (40)	-236 (61)	0,7 (1,1)
H2(C3)	1,00	2960 (43)	1982 (39)	-718 (58)	0,3 (1,0)
H1(C4L)	1,00	577 (45)	3033 (40)	2911 (59)	0,8 (1,0)
H2(C4L)	1,00	400 (53)	2266 (49)	1420 (71)	1,8 (1,3)
H1(C5L)	1,00	1868 (42)	3966 (38)	766 (56)	0,7 (0,9)
H2(C5L)	1,00	2423 (54)	4208 (50)	2766 (71)	3,6 (1,4)
H1(C6)	1,00	3482 (39)	2132 (35)	5882 (52)	0,4 (0,0)
H2(C6)	1,00	2766 (60)	2587 (54)	5876 (78)	3,1 (1,6)
S(1)	1,00	5332 (1)	5822 (1)	1537 (1)	2,2
CS(1)	1,00	4637 (3)	6214 (3)	1715 (4)	2,0
NS(1)	1,00	4153 (4)	6496 (3)	1828 (5)	3,6
S(2)	1,00	9893 (1)	4183 (1)	1164 (1)	2,2
CS(2)	1,00	9356 (3)	3568 (3)	2662 (5)	2,5
NS(2)	1,00	9011 (4)	3149 (4)	3755 (5)	3,9
S(3)	1,00	6659 (1)	4748 (1)	1933 (1)	2,7
CS(3)	1,00	6999 (4)	5349 (3)	3458 (5)	2,7
NS(3)	1,00	7227 (4)	5761 (4)	4539 (5)	3,7
OX	0,75	9141 (3)	5386 (3)	2286 (5)	2,6
H1(OX)	0,75	8500 (0)	5440 (0)	2290 (0)	2,0 (0,0)
H2(OX)	0,75	8780 (0)	6150 (0)	2290 (0)	2,0 (0,0)

La contraction de réseau est donc, en volume de 2,7% entre les deux températures étudiées: elle dénote une anisotropie sensible dans la direction **b** qui subit la plus faible déformation. Les intensités de 8506 réflexions, collectées dans les mêmes conditions de mesures que pour l'étude à 293 K (λ Mo $K\alpha$) (Brouty *et al.*, 1977) sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, mais non de l'absorption.

Après avoir défini le facteur d'agitation thermique général de la structure à 133 K, les positions atomiques précédemment obtenues (293 K) ainsi que les nouveaux facteurs de Debye de chaque atome, sont alors affinés: il apparaît immédiatement que le ligand N(4)–C(4)–C(5)–N(5) ne possède plus à 133 K le taux de désordre conformationnel 70% *lel*–30% *ob*, défini à 293 K. Les affinements suivants, menés en modifiant les multiplicités *lel*–*ob*, ont finalement conduit à une conformation 100% *lel* pour ce ligand. Les critères retenus dans l'étude à 293 K, pour confirmer la validité de la conformation trouvée, sont ici entièrement satisfaits: la géométrie des trois ligands répond rigoureusement à la conformation *lel*, tandis que les sections de Fourier différence, ne présentent plus aucune anomalie à proximité des atomes de carbone des ligands. A 133 K, le désordre conformationnel a complètement disparu, au profit de la seule conformation *lel*: la configuration de l'ion (+)-[Cr(en)₃]³⁺ est donc à cette température $A(\delta \delta \delta)$ (IUPAC, 1970).

Ce problème ayant été résolu, les données définitives de la structure établie à 133 K, ont été obtenues après un dernier affinement des positions des atomes 'lourds' et de leurs coefficients d'agitation thermique anisotrope, puis des coordonnées atomiques des hydrogène et de leur facteur de Debye ($R = 0,060$ pour 5593 réflexions $F_o \geq 0,02 F_o$ max.). Le Tableau 1 donne l'ensemble des coordonnées atomiques.* Le Tableau 2 récapitule les caractéristiques géométriques des trois ligands en conformation *lel*.

Le désordre conformationnel mis à part, les positions atomiques obtenues à basse température sont restées très voisines de celles observées à 293 K, par contre l'agitation thermique des atomes autres que les hydrogène, a diminué de moitié. Seuls les atomes de carbone provenant du désordre antérieur, possèdent une plus grande agitation thermique, bien que l'ordre conformationnel soit atteint. Cela montre que ce ligand *lel* conserve encore une instabilité résiduelle à 133 K. Les longueurs et angles de liaisons covalentes de l'ion complexe (Tableaux 3 et 4) demeurent quasiment constants

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope et les amplitudes de vibration (r.m.s.) le long des trois axes principaux de l'ellipsoïde de vibration des atomes autres que les hydrogène ont été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32365: 27 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

aux deux températures étudiées; seules les liaisons N–H subissent globalement une légère elongation. Les caractéristiques des groupements SCN sont reportées dans le Tableau 5. La cohésion intermoléculaire est assurée par un réseau de liaisons hydrogène rigoureusement identique à celui observé à 293 K lorsque les ions sont décrits en conformation (*lel*–*lel*–*lel*) (Tableau 6). Cependant, il faut noter que ces liaisons sont toutes [excepté N(4)···S(2)] nettement renforcées par l'abaissement de température. Ce résultat vient confirmer l'interprétation proposée précédemment (Brouty *et al.*, 1977) quant au rôle déterminant des liaisons hydrogène dans le changement de conformation *lel*–*ob*: à 293 K, le renforcement d'une partie des liaisons hydrogène portées par N(4) et N(5) provoque l'apparition de 30% de forme *ob* créant alors le désordre. A 133 K, on observe également un renforcement des liaisons H, mais cette fois-ci, en faveur de la forme *lel*, qui stabilise ainsi l'ion complexe en conformation (*lel*–*lel*–*lel*).

Tableau 2. Caractéristiques concernant la conformation de l'ion [Cr(en)₃]³⁺ à 133 K

	Distances (Å) au plan N(1) N(4) N(6)	Longueurs (Å) de liaisons C–C	Distances (Å) des carbone au plan moyen du ligand
C(1)	0,370		+0,427
C(3)	1,868		–0,268
Δ C(1)–C(3)	1,498	1,502 (6)	
C(2)	1,931		–0,431
C(6)	0,421		+0,292
Δ C(2)–C(6)	1,510	1,515 (6)	
C(4L)	0,356		+0,409
C(5L)	1,852		–0,275
Δ C(4L)–C(5L)	1,496	1,502 (8)	

Tableau 3. Longueurs de liaisons (Å) dans [Cr(en)₃]³⁺ à 133 K

Cr–N(1)	2,071 (4)	N(3)–H2(N3)	0,90 (6)
Cr–N(2)	2,078 (4)	N(4)–H1(N4L)	0,98 (6)
Cr–N(3)	2,079 (4)	N(4)–H2(N4L)	0,79 (9)
Cr–N(4)	2,071 (4)	N(5)–H1(N5L)	0,86 (7)
Cr–N(5)	2,075 (4)	N(5)–H2(N5L)	0,95 (7)
Cr–N(6)	2,084 (4)	N(6)–H1(N6)	0,91 (7)
N(1)–C(1)	1,495 (5)	N(6)–H2(N6)	0,91 (7)
N(2)–C(2)	1,486 (5)	C(1)–H1(C1)	0,95 (5)
N(3)–C(3)	1,491 (5)	C(1)–H2(C1)	0,94 (5)
N(4)–C(4L)	1,480 (7)	C(2)–H1(C2)	0,97 (5)
N(5)–C(5L)	1,489 (6)	C(2)–H2(C2)	0,96 (5)
N(6)–C(6)	1,492 (5)	C(3)–H1(C3)	0,97 (6)
C(1)–C(3)	1,502 (6)	C(3)–H2(C3)	0,98 (6)
C(2)–C(6)	1,515 (6)	C(4L)–H1(C4L)	1,05 (6)
C(4L)–C(5L)	1,502 (8)	C(4L)–H2(C4L)	1,15 (6)
N(1)–H1(N1)	0,87 (6)	C(5L)–H1(C5L)	0,93 (5)
N(1)–H2(N1)	0,98 (6)	C(5L)–H2(C5L)	1,35 (7) (?)
N(2)–H1(N2)	0,90 (7)	C(6)–H1(C6)	0,96 (5)
N(2)–H2(N2)	0,99 (7)	C(6)–H2(C6)	1,08 (7)
N(3)–H1(N3)	1,10 (7)		

Tableau 4. Angles de liaisons (°) dans $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ à 133 K

N(1)—Cr—N(3)	82,2 (2)	C(1)—N(1)—H2(N1)	105 (6)	N(1)—C(1)—H2(C1)	102 (6)
N(2)—Cr—N(6)	81,9 (2)	H1(N2)—N(2)—H2(N2)	98 (11)	C(3)—C(1)—H1(C1)	111 (6)
N(4)—Cr—N(5)	82,4 (2)	Cr—N(2)—H1(N2)	104 (8)	C(3)—C(1)—H2(C1)	118 (6)
N(1)—Cr—N(4)	92,6 (2)	Cr—N(2)—H2(N2)	108 (7)	H1(C2)—C(2)—H2(C2)	114 (8)
N(1)—Cr—N(5)	94,9 (2)	C(2)—N(2)—H1(N2)	121 (10)	N(2)—C(2)—H1(C2)	109 (6)
N(1)—Cr—N(6)	90,8 (2)	C(2)—N(2)—H2(N2)	114 (8)	N(2)—C(2)—H2(C2)	107 (6)
N(2)—Cr—N(3)	92,1 (2)	H1(N3)—N(3)—H2(N3)	121 (11)	C(6)—C(2)—H1(C2)	108 (6)
N(2)—Cr—N(4)	93,7 (2)	Cr—N(3)—H1(N3)	100 (6)	C(6)—C(2)—H2(C2)	111 (6)
N(2)—Cr—N(5)	92,9 (2)	Cr—N(3)—H2(N3)	109 (7)	H1(C3)—C(3)—H2(C3)	103 (8)
N(3)—Cr—N(5)	92,0 (2)	C(3)—N(3)—H1(N3)	114 (7)	N(3)—C(3)—H1(C3)	113 (6)
N(3)—Cr—N(6)	93,7 (2)	C(3)—N(3)—H2(N3)	103 (7)	N(3)—C(3)—H2(C3)	111 (6)
N(4)—Cr—N(6)	92,4 (2)	H1(N4L)—N(4)—H2(N4L)	125 (16)	C(1)—C(3)—H1(C3)	111 (6)
Cr—N(1)—C(1)	109,1 (5)	Cr—N(4)—H1(N4L)	109 (7)	C(1)—C(3)—H2(C3)	111 (6)
N(1)—C(1)—C(3)	107,4 (6)	Cr—N(4)—H2(N4L)	107 (12)	H1(C4L)—C(4L)—H2(C4L)	113 (9)
C(1)—C(3)—N(3)	108,3 (6)	C(4L)—N(4)—H1(N4L)	106 (6)	N(4)—C(4L)—H1(C4L)	105 (6)
C(3)—N(3)—Cr	109,8 (5)	C(4L)—N(4)—H2(N4L)	98 (12)	N(4)—C(4L)—H2(C4L)	116 (7)
Cr—N(2)—C(2)	108,9 (5)	H1(N5L)—N(5)—H2(N5L)	121 (13)	C(5L)—C(4L)—H1(C4L)	112 (6)
N(2)—C(2)—C(6)	107,3 (6)	Cr—N(5)—H1(N5L)	102 (8)	C(5L)—C(4L)—H2(C4L)	103 (6)
C(2)—C(6)—N(6)	107,1 (6)	Cr—N(5)—H2(N5L)	109 (8)	H1(C5L)—C(5L)—H2(C5L)	121 (9)
C(6)—N(6)—Cr	109,9 (5)	C(5L)—N(5)—H1(N5L)	115 (10)	N(5)—C(5L)—H1(C5L)	108 (6)
Cr—N(4)—C(4L)	109,2 (6)	C(5L)—N(5)—H2(N5L)	100 (7)	N(5)—C(5L)—H2(C5L)	112 (6)
N(4)—C(4L)—C(5L)	107,9 (8)	H1(N6)—N(6)—H2(N6)	99 (12)	C(4L)—C(5L)—H1(C5L)	117 (6)
C(4L)—C(5L)—N(5)	108,5 (8)	Cr—N(6)—H1(N6)	104 (8)	C(4L)—C(5L)—H2(C5L)	88 (10)
C(5L)—N(5)—Cr	109,5 (6)	Cr—N(6)—H2(N6)	107 (9)	H1(C6)—C(6)—H2(C6)	118 (10)
H1(N1)—N(1)—H2(N1)	118 (12)	C(6)—N(6)—H1(N6)	116 (10)	N(6)—C(6)—H1(C6)	105 (6)
Cr—N(1)—H1(N1)	106 (8)	C(6)—N(6)—H2(N6)	118 (10)	N(6)—C(6)—H2(C6)	106 (7)
Cr—N(1)—H2(N1)	110 (7)	H1(C1)—C(1)—H2(C1)	107 (8)	C(2)—C(6)—H1(C6)	109 (6)
C(1)—N(1)—H1(N1)	108 (8)	N(1)—C(1)—H1(C1)	111 (6)	C(2)—C(6)—H2(C6)	109 (7)

Tableau 5. Distances (Å) et angles (°) S—C—N et H—O—H à 133 K

S(1)—CS(1)	1,637 (4)	S(3)—CS(3)	1,646 (4)
CS(1)—NS(1)	1,154 (6)	CS(3)—NS(3)	1,159 (6)
S1----NS(1)	2,791 (5)	S(3)----NS(3)	2,805 (5)
Angle	179 (1)	Angle	179 (1)
S(2)—CS(2)	1,628 (4)	OX—H1(OX)	1,07
CS(2)—NS(2)	1,167 (6)	OX—H2(OX)	1,02
S(2)----NS(2)	2,795 (5)	H1(OX)----H2(OX)	1,50
Angle	177 (1)	Angle	91,8

Le cristal a été ensuite soumis à un réchauffement rapide (30 min) de 133 à 293 K. Une nouvelle analyse structurale ($R = 0,069$, 5020 réflexions) montre qu'il est impossible de figer l'ion complexe dans la conformation (*lel-lel-lel*): le cristal reprend, en effet, la structure obtenue précédemment à 293 K, c'est à dire que (+)- $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ retrouve le désordre conformationnel $\Lambda[\delta \delta (70\% \delta, 30\% \lambda)]$. Les résultats concernant les positions des atomes et leurs coefficients d'agitation thermique, sont fidèlement reproductibles, à l'exception des atomes

 Tableau 6. Liaisons hydrogène de $(\pm)\text{-Cr}(\text{en})_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75 \text{H}_2\text{O}$ à 133 K

Les indices correspondent aux atomes homologues suivants, ramenés dans la maille initiale:
(i) $1-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iii) $x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

A—H...B		A...B (Å)	H...B (Å)	A—H...B (°)
N(1)—H1(N1) ... NS(2 ⁱ)	(-c)	2,937 (8)	2,09 (6)	166 (15)
N(1)—H2(N1) ... S(2 ⁱⁱⁱ)	—(a + b)	3,537 (4)	2,61 (6)	157 (12)
N(1)—H2(N1) ... OX ⁱⁱⁱ	(-a)	3,036 (7)	2,39 (5)	123 (10)
N(2)—H1(N2) ... NS(3 ⁱⁱ)		2,976 (8)	2,16 (8)	151 (17)
N(2)—H2(N2) ... S(1)		3,388 (4)	2,51 (8)	148 (15)
N(3)—H1(N3) ... NS(1 ⁱⁱⁱ)		2,936 (7)	1,91 (7)	154 (16)
N(3)—H2(N3) ... S(1 ⁱⁱ)	(-c)	3,456 (4)	2,63 (6)	152 (13)
N(4)—H1(N4L) ... NS(3 ⁱⁱ)		3,031 (8)	2,07 (6)	166 (15)
N(4)—H2(N4L) ... S(2 ⁱ)		3,436 (5)	2,96 (9)	121 (17)
N(4)—H2(N4L) ... OX ⁱⁱⁱ	(-a)	3,041 (8)	2,29 (9)	158 (20)
N(5)—H1(N5L) ... NS(2 ⁱ)	(-c)	3,035 (8)	2,22 (8)	158 (17)
N(5)—H2(N5L) ... S(1)		3,513 (4)	2,58 (7)	166 (10)
N(6)—H1(N6) ... NS(1 ⁱⁱⁱ)		2,956 (7)	2,15 (8)	147 (17)
N(6)—H2(N6) ... S(2 ⁱ)		3,595 (4)	2,78 (8)	149 (15)
N(6)—H2(N6) ... S(2)		3,533 (4)	2,83 (8)	135 (15)
OX—H1(OX) ... S(3)		3,251 (6)	2,28	151

désordonnés qui témoignent d'une agitation moins grande qu'avant le traitement thermique 293–133–293 K. Le phénomène d'ordre et désordre conformationnel étant réversible en fonction de la température, une étude détaillée de son évolution a été entreprise dans le domaine 133–293 K.

II. Evolution du désordre conformationnel en fonction de la température

Principe des calculs

Plusieurs réflexions hkl telles que leurs variations d'intensité soient très sensibles au changement de conformation du ligand désordonné, ont été sélectionnées. L'étude de ces quelques intensités en fonction de la température permet de déterminer de façon relativement rapide, le taux de désordre conformationnel existant à une température T , sans entreprendre systématiquement une nouvelle détermination structurale.

Un des problèmes majeurs dans ce travail, est d'évaluer l'agitation thermique générale de la structure: celle-ci étant évidemment fonction de la température, interdit de comparer entre elles de façon directe, les valeurs des facteurs de structure des mêmes hkl , mesurés à des températures différentes. Aussi toutes les valeurs de $|F_o|_{hkl, T}$ sont rapportées de façon théorique, à l'agitation thermique structurale à 133 K, par la relation:

$$|F_o|_{hkl, T} K_{T, \theta_{hkl}} \quad (1)$$

La détermination de $K_{T, \theta_{hkl}}$ peut se faire de la façon suivante: soient $h'k'l'$ des réflexions dont les intensités sont indépendantes des changements de conformation; le reste de la structure demeurant inchangé, à ce problème conformationnel près, la variation d'intensité en fonction de la température, de ces réflexions ne provient que de l'évolution du facteur d'agitation thermique. Il est alors possible d'écrire

$$K_{T, \theta_{h'k'l'}} = \frac{|F_o|_{h'k'l', 133 \text{ K}}}{|F_o|_{h'k'l', T}} \quad (2)$$

et de tracer, pour une température T

$$K_T = f(\theta) \quad (3)$$

à partir des angles de Bragg des réflexions $h'k'l'$ sélectionnées.

Dans ces conditions, les facteurs de structure des réflexions hkl , très sensibles aux changements de conformation, peuvent être décomposés de la façon suivante:

$$|F_o|_{hkl, T} K_{T, \theta_{hkl}} = |F(\text{struct.} - \text{conf.}) + xF(lel) + (1 - x) F(ob)|_{hkl, 133 \text{ K}} \quad (4)$$

Dans cette expression $F(\text{struct.} - \text{conf.})$ représente la valeur du facteur de structure calculé, à partir des paramètres obtenus à 133 K de tous les atomes sauf ceux responsables du changement de conformation (atomes conformères); $F(lel)$ est le facteur de structure calculé avec la seule contribution des atomes conformères en position lel obtenus à 133 K; $F(ob)$ est un terme semblable au précédent, qui correspond à une hypothétique conformation ob à 133 K (pour ces calculs, les coefficients de température et d'échelle utilisés, sont ceux de la structure affinée à 133 K); x est le coefficient représentant le taux de conformation lel du ligand désordonné, à la température T ($0 < x < 1$). On peut noter que pour $x = 1$:

$$|F_o|_{hkl, T} K_{T, \theta_{hkl}} = |F_o|_{hkl, 133 \text{ K}}$$

L'expression (4) montre ainsi qu'il est possible de calculer x à une température T .

Critères de selection des hkl et $h'k'l'$

Sachant que 3% seulement des électrons de la structure sont concernés par le changement de conformation qui s'opère entre 293 et 133 K, de nombreuses précautions sont nécessaires pour sélectionner les réflexions hkl et $h'k'l'$. Tout d'abord afin de minimiser les erreurs de mesures et l'imprécision due aux affinements, les réflexions retenues ont toutes une valeur de $F_o \geq 20$ ($F_o \geq 0,08 F_o \text{ max.}$) et $R_{\text{plan}} \leq 0,05$ (facteur par plan). Pour répondre à leur définition, les réflexions sélectionnées $h'k'l'$ doivent avoir des valeurs théoriques $(F lel)_{h'k'l'}$ et $(F ob)_{h'k'l'}$ nulles, ou presque nulles telles que: $|(F lel)_{h'k'l'} - (F ob)_{h'k'l'}| / |F_o|_{h'k'l'} < 0,03$. Dans la série hkl , par contre, il faut choisir des réflexions pour lesquelles le rapport: $|(F lel)_{hkl} - (F ob)_{hkl}| / |F_o|_{hkl}$ soit le plus grand possible.

Mesures expérimentales

Les mesures diffractométriques ont été effectuées, à huit températures (Tableau 7), sur le même cristal et dans des conditions expérimentales identiques à celles des études antérieures. Pour des raisons de stabilité, un délai de 60 min est attendu après chaque baisse en température, avant de procéder à la détermination des paramètres cristallins et aux mesures des intensités des réflexions hkl et $h'k'l'$. Ces dernières sont ensuite corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Tableau 7. Températures étudiées (K)

T1	293 ± 1,0	T5	183 ± 4,0
T2	263 ± 2,0	T6	163 ± 4,0
T3	228 ± 2,5	T7	143 ± 4,5
T4	203 ± 3,5	T8	133 ± 5,0

Tableau 8. *Facteurs de structure des réflexions peu sensibles au changement de conformation*

$h' k' l'$	θ (°)	$ F_o $	T1			T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8			
			R	F(ℓℓ)	F(ob)							$ F_o $	R	F(ℓℓ)	F(ob)
2̄ 1 2	5,1	55,8	0,02	2,2	2,7	50,46	49,96	49,63	51,02	51,10		53,5	0,05	2,1	2,5
4 4 2	6,9	120,7	0,01	0,4	-1,1	106,23	104,17	101,27	101,15	105,61		119,1	0,03	0,4	-1,3
2 1 3	7,9	54,7	0,02	1,1	0,0	48,93	48,34	48,59	46,98	48,84	49,37	53,4	0,03	1,0	-0,1
6 5 1	8,1	71,6	0,01	2,8	2,8	63,32	60,86			67,44		74,1	0,00	3,1	3,2
1 1 4	9,1	49,7	0,04	1,8	1,3	44,88	46,23	46,92		49,81	49,79	57,1	0,03	2,1	1,4
2 4 2	9,8	63,9	0,00	0,7	1,3	56,67	57,81	57,96	58,80	59,45	59,96	67,3	0,02	1,0	0,8
8 6 0	10,4	112,4	0,01	0,6	-0,2	98,13	101,74		101,60	109,05	103,96	125,8	0,00	1,5	0,2
7 3 3	11,7	35,9	0,05	1,6	0,4	34,15	33,85		34,19	38,61		43,4	0,00	1,6	0,7
3̄ 4 5	11,8	79,2	0,02	-0,6	0,5	72,13	74,24	76,11	77,32	78,24	78,92	90,1	0,01	0,0	1,2
0 8 2	13,0	67,8	0,02	-1,4	-1,0	61,90	64,21	64,15	66,65	67,88	68,55	78,4	0,00	-0,8	-1,4
7̄, 12, 1	14,1	67,5	0,03	2,4	0,3	60,78	63,53	63,13	67,76	70,41	69,84	83,6	0,03	2,8	0,1
5̄, 11, 4	15,7	41,3	0,01	0,8	0,5	37,13	38,18	37,95	39,71	40,05	40,68	47,4	0,01	1,3	0,6
5 6 2	16,9	31,2	0,03	-1,6	-1,8	28,61	30,20	30,32	33,01	33,35	34,57	40,0	0,00	-1,1	-1,9
3 8 3	17,5	69,1	0,01	-0,3	-0,3	62,33	67,79	69,99	73,20	75,04	77,16	91,3	0,01	-1,0	0,3
2̄ 3 8	17,9	33,1	0,02	1,7	1,1	30,53	32,91	34,72	36,49	38,00	39,08	44,2	0,04	0,8	1,5
1, 10, 3	17,9	39,1	0,02	-1,5	-0,6	34,93	37,53	37,75	39,29	40,00	41,42	49,0	0,04	-0,9	-0,8
9̄, 16, 1	18,8	46,4	0,02	-0,4	-0,9	42,58	45,01	46,29	51,14	53,32	54,49	65,3	0,01	-0,3	-1,3
8̄, 16, 2	19,3	37,0	0,02	0,8	1,3	33,42	35,64	34,54	38,59	39,35	39,36	48,2	0,01	1,1	1,8
3 8 5	19,7	50,7	0,00	-1,1	-0,4	45,75	50,72	53,09	56,34	58,26	59,83	71,3	0,01	0,0	-0,6
5 6 5	19,8	45,3	0,01	1,3	-0,1	41,42	45,27	48,82	50,88	52,03	54,12	64,7	0,02	0,2	0,7
15̄, 10, 1	20,0	32,3	0,04	1,0	0,6	29,51	31,54			40,33		49,8	0,00	-0,2	0,1

Tableau 9. *Facteurs de structure des réflexions très sensibles au changement de conformation*

$h k l$	θ (°)	$ F_o $	T1			T2	T3	T4	T5	T6	T7	$ F_o $	T8		
			R	F(ℓℓ)	F(ob)								R	F(ℓℓ)	F(ob)
1̄ 4 2	6,70	35,8	0,01	-10,8	3,8	31,88	33,09	34,11	34,01	34,83	35,15	40,1	0,00	-10,7	4,4
1 1 3	7,12	40,0	0,01	13,9	2,5	35,44			31,02		32,56	35,5	0,05	12,7	-3,1
2 2 3	8,78	37,4	0,01	-14,0	0,7	33,74					31,91	35,4	0,04	-13,8	1,3
4̄ 5 3	8,87	54,2	0,02	-18,3	-3,4	49,68	51,92	53,68	55,52	56,90		64,3	0,01	-18,2	-3,0
5 0 1	8,88	39,4	0,01	-4,3	16,0	35,04	35,80	37,29	38,54		39,60	46,4	0,02	-4,0	15,9
4 2 1	9,44	35,0	0,03	8,4	-13,0	32,99	35,70	37,28	38,25	38,82	39,38	45,0	0,02	7,8	-12,4
0 4 4	10,60	99,4	0,01	12,2	0,2	90,08				99,01		110,6	0,01	11,6	0,0
5 8 3	11,30	76,1	0,01	-7,2	4,1		71,13	71,85	74,21	76,26		87,3	0,01	-7,4	4,3
2 6 0	11,75	30,0	0,03	1,3	-11,0	27,88	29,85	30,64	32,81	32,53	33,67	36,9	0,01	1,7	-9,7
1 4 5	13,13	75,6	0,04	-11,7	0,2	69,07	71,37	73,76	74,06	77,15	77,73	89,3	0,00	-10,8	-1,0
1 8 1	13,65	92,5	0,01	-8,3	4,7	84,69	89,03		93,50	96,21	97,68	110,3	0,02	-7,6	4,2

Résultats

Les résultats expérimentaux et théoriques concernant les deux séries étudiées $h'k'l'$ et hkl sont reportés dans les Tableaux 8 et 9. Les courbes $K_T = f(\theta)$ ont été tracées aux différentes températures (Fig. 1) à partir des mesures de $h'k'l'$ selon les calculs explicités dans l'expression (2). L'exploitation de ces courbes permet de déterminer pour chaque hkl la valeur du coefficient $K_{T,\theta,hkl}$ qu'il faut affecter à la valeur expérimentale de $|F_o|_{hkl,T}$ [expression (1)]. La valeur de $x\%$ (ℓℓ) est alors déterminée graphiquement à partir de l'équation (4), pour chaque hkl . La moyenne obtenue sur l'ensemble de ces réflexions donne le taux définitif de conformation ℓℓ à la température T (Tableau 10). La courbe $x\% = f(T)$ (Fig. 2), explicite l'évolution du désordre conformationnel (ℓℓ-ob) en fonction de la température et montre que la contribution de la forme ob disparaît de façon continue par refroidissement du cristal. Entre

Tableau 10. *Pourcentages de conformation (ℓℓ) en fonction de la température*

T1	T2	T3	x% (ℓℓ)				T7
			T4	T5	T6	T7	
72	70	78	106	100	121	97,5	
68	77,5	85,5	96	96	94,5	95	
63	70	89	97	100	96	92,5	
75	72	95,5	99	96	100	97,5	
73	70	92	97,5	97	95,5	114,5	
73	76	90	89,5	116	95	99	
74	73,5	82,5	100	98	96	92,5	
73	71	93		94	100	115	
70	73,5			115			
63	74						
74							
66							
71							
Valeurs moyennes (%)							
70	73	88	98	101	100	100	

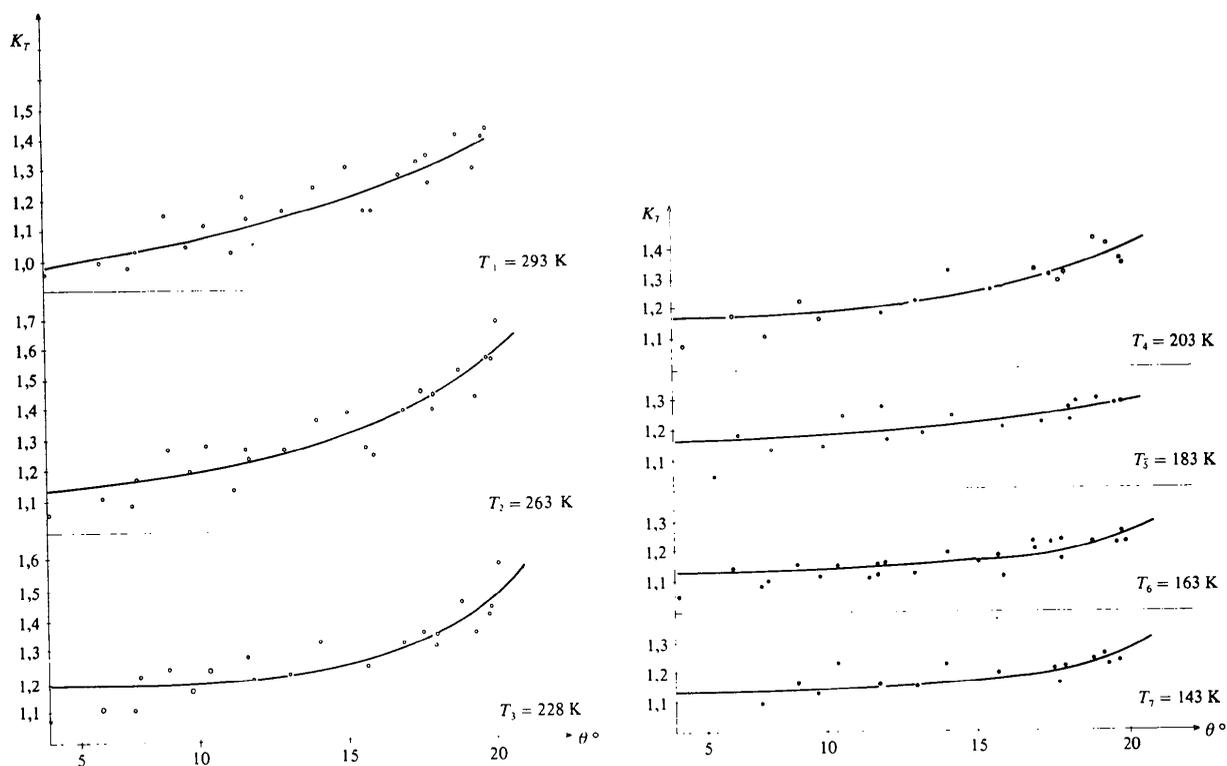


Fig. 1. Variation du terme d'agitation thermique en fonction de la température et de l'angle de diffraction.

293 et 263 K, le taux de répartition *lel-ob* demeure presque constant; entre 263 et 203 K la contribution *ob* régresse sensiblement de 0,5% par degré et devient

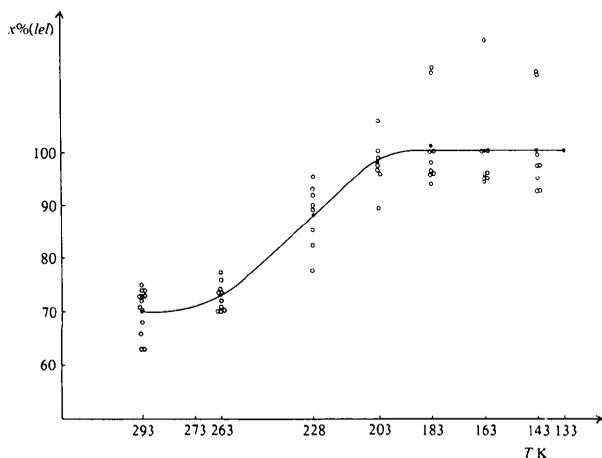


Fig. 2. Evolution du désordre conformationnel en fonction de la température.

nulle à 193 K. A partir de cette température, le palier 100% *lel* est donc atteint et le désordre conformationnel a complètement disparu.

L'ensemble du travail structural effectué sur $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ montre que le désordre conformationnel est un phénomène continu et réversible en fonction de la température. Ce désordre est donc de nature dynamique, et son évolution dépend non seulement de l'agitation thermique mais aussi des caractéristiques des liaisons hydrogène existant dans la structure.

Nous remercions M B. Bachet pour sa contribution efficace apportée au cours des manipulations et mesures diffractométriques effectuées à basse température.

Références

- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1913–1920.
 IUPAC (1970). *Inorg. Chem.* 9, 1–5.
 WILLIAMS, R. J., LARSON, A. C. & CROMER, D. T. (1972). *Acta Cryst.* B28, 858–864.