

terns. [For instance, the 220 reflection has a structure factor  $4f_s(-1 + \cos 8\pi\delta)$  which is zero only if  $\delta = 0$ .] Furthermore, in Bakker's model the ordering alone is responsible for the appearance of satellites, and therefore no dissymmetry in intensity is expected.

In conclusion, we propose a model with defects whose substitutive and displacive effects are correlated. These defects form the boundaries of lozenges whose sides are *on the average* eight white spots long. These boundaries are 'thick' {111} planes where there is simultaneously spreading of positions and changes of ordering among possible sites of cations, plus vacancies. The high-resolution electron-microscopy images seem to agree with this model.

A more quantitative interpretation aiming to account for various intensity features (including streaks and dissymmetry of satellites) is in progress. The detailed treatment is not straightforward because of the necessity of taking into account the stochastic components of the arrangement of defects.

#### References

- BAKKER, M., VOLLEBREGT, F. H. A. & PLUG, C. M. (1982). *J. Solid State Chem.* **42**, 11-21.  
 BEN DOR, L. & SHILO, J. (1980). *J. Solid State Chem.* **35**, 278-285.  
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683-684.  
 CARTER, F. L. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 300-313.  
 FLAHAUT, J. (1968). *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*. Vol. III, edited by L. EYRING, ch. 6, pp. 209-283. Oxford: Pergamon Press.  
 FLAHAUT, J., DOMANGE, L. & PATRIE, M. (1962). *Bull. Soc. Chim. Fr.* No. 35, pp. 157-159.  
 FLAHAUT, J., GUITTARD, M., PATRIE, M., PARDO, M. P., GOLABI, S. M. & DOMANGE, L. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 14-19.  
 FUJII, H. (1972). *J. Sci. Hiroshima Univ. Ser A: Math. Phys. Chem.* **36**, 67-75.  
 GUYMONT, M., PORTIER, R. & GRATIAS, D. (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 792-795.  
*International Tables for X-ray Crystallography*. (1974). Vol. IV, pp. 71-78. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)  
 JEHANNO, G. (1965). Thesis, Univ. of Orsay.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014-1018.  
 RIGOUT, J., TOMAS, A. & GUIDI MOROSINI, C. (1979). *Acta Cryst.* **B36**, 1987-1989.  
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751-762.  
 SUCHOW, L. & STEMPEL, N. R. (1963). *J. Electrochem. Soc.* **110**(7), 766-769.  
 SUCHOW, L. & STEMPEL, N. R. (1964). *J. Electrochem. Soc.* **111**(2), 191-195.  
 TOMAS, A., SHILO, I. & GUITTARD, M. (1978). *Mater. Res. Bull.* **13**, 857-859.  
 TOMAS, A., VOVAN, T., GUITTARD, M., FLAHAUT, J. & GUYMONT, M. (1985). *Mater. Res. Bull.* Submitted.  
 YIM, W. M., FAN, A. K. & STOFKO, E. J. (1973). *J. Electrochem. Soc.* **120**(3), 441-446.

*Acta Cryst.* (1986). **B42**, 371-378

## Paramètres de Détermination de Structures: Application à Deux Complexes de Type ( $\eta_4$ -Butadiène)tricarbonyle et à Deux Dérivés Cyclohexéniques

PAR J. C. MESSENGER ET L. TOUPET

Groupe de Physique Cristalline, UA au CNRS 040804, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 20 mai 1985, accepté le 6 mars 1986)

#### Abstract

A critical study of the automatic resolution of molecular structures by the multiresolution method is developed in the particular case of miscrystallized molecular compounds. Some examples are treated to illustrate the choice of 'good information' and how to calculate more precise normalized structure factors and good starting sets. It is shown that it is possible to exclude reflexions at high  $\theta$  values which can induce false relationships in the convergence process of the tangent formula. Several solutions are proposed which can be used to modify the distribution of the calculated normalized structure factors: over-estimation of the temperature factor, reduction of the reso-

lution sphere, modification of the compound formula, intensities measured at low temperature and critical study of the Patterson function.

#### Introduction

L'efficacité des méthodes directes de résolution de structure, mises en oeuvre notamment dans le programme *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980) n'est plus à démontrer.

Des difficultés surgissent cependant, car on sait, par exemple, que certaines structures peuvent présenter des répartitions atomiques très éloignées du

modèle mathématique ayant donné naissance aux résultats statistiques utilisés couramment aujourd'hui mais il s'est avéré que d'autres méthodes, notamment le calcul des invariants de structure ou l'utilisation des lois de distributions de plusieurs facteurs de structure sont à la fois longues et onéreuses du point de vue de l'utilisation informatique et n'ont pas toujours le succès escompté (Messenger & Tsoucaris, 1972).

Or les publications relatives à la détermination de structures font état de la méthode qui a permis d'arriver au résultat considéré comme valable mais leur lecture ne laisse transparaître aucune des difficultés rencontrées. Il est souvent plus intéressant de faire l'analyse de la démarche utilisée lorsque les schémas conventionnels sont en échec et c'est parfois l'utilisation simultanée de plusieurs de ces méthodes ou l'aménagement de l'une d'entre elles qui nous amène à la solution. Nous profitons d'une série de structures expliquant les mécanismes de synthèse stéréosélective de diènes (1a) et (1b) par l'intermédiaire de complexes organométalliques pour montrer comment on peut résoudre des cas 'difficiles' par les méthodes conventionnelles comme *MULTAN* ou l'analyse de la fonction de Patterson. Un autre type de difficulté provient en général du manque de précision de l'information récoltée lors de l'enregistrement des intensités diffractées par le cristal, surtout quand il s'agit de composés moléculaires organiques dont la cristallisation et la cohésion sont loin du modèle parfait que nous avons l'habitude de traiter.

Une mosaïcité trop grande va provoquer la présence de 'trainées' préjudiciables à la mesure correcte des intensités à  $\theta$  faible. Un cristal qui 'diffracte mal' donnera peu de réflexions: la moyenne des intensités chute très vite et les réflexions faibles seront systématiquement surestimées à  $\theta$  élevé. Or nous savons que les lois de probabilités utilisées dans les méthodes directes de détermination de phase supposent que les facteurs de structure soient connus en module aussi parfaitement que possible et la 'bonne information' représente une condition de réussite très importante.

Il arrive donc que le mode de résolution automatique de *MULTAN* soit mis en défaut pour diverses raisons et nous allons donner quelques exemples à partir d'une série de composés obtenus lors d'un processus de synthèse. Le problème est simplifié par le fait qu'il n'y a apparemment aucune ambiguïté sur les groupes spatiaux qui sont centrés ( $P2_1/c$ ), et les composés étudiés sont relativement simples (une vingtaine d'atomes seulement). Les échecs rencontrés dans la résolution des structures proposées nous permettent d'avancer grâce à l'expérience acquise par ailleurs que le jeu de données des  $E_H$  n'était pas optimal. Mais comment faire pour extraire la bonne information? Un certain nombre d'artifices sont possibles et vont être développés dans la suite de notre exposé.

### Principe

Les méthodes directes utilisent les facteurs de structure normalisés  $E_H$  car il est plus commode de calculer les distributions de quantités où ils interviennent. On sait que pour une structure centrosymétrique par exemple

$$P(E) = (2\pi)^{-1/2} \exp -E^2/2 \quad (1)$$

dont le second moment est

$$\langle E_H^2 \rangle_H = 1 \quad (2)$$

$$E_H = KF_H / \left( \sum_j f_j^2 \right)^{1/2}, \quad (3)$$

$K$  facteur d'échelle, calculé par (2),  $f_j$  facteur de diffusion de l'atome  $j$ .  $|F_H| = I^{1/2}$  est calculé en tenant compte des facteurs de Lorentz et polarisation. Pratiquement, les intensités nous permettent d'obtenir les  $|F_H|$  dans lesquels intervient l'agitation thermique que nous pouvons apprécier théoriquement grâce à la méthode statistique de Wilson. Nous pouvons alors calculer:

$$|E_H| = |F_H| \exp B \sin^2 \theta / \lambda^2 \left( \sum_j^N f_j^2 \right)^{-1/2} \quad (4)$$

avec  $B$  facteur d'agitation thermique isotrope.

Une fois les  $|E_H|$  calculés, commence alors le processus de calcul des phases par les méthodes directes et la 'multisolution'.

Les modules des facteurs de structure sont donnés et ne peuvent être 'manipulés' sauf pour les corriger des facteurs de Lorentz et polarisation ou d'extinction mais nous avons souvent constaté, surtout quand les composés sont mal cristallisés, que ces facteurs de structure sont surestimés quand les réflexions sont faibles et à  $\theta$  élevé. Il s'en suit que les méthodes statistiques de Wilson apprécient mal les paramètres d'agitation thermique, généralement sous estimés, et par voie de conséquence induisent donc des facteurs de structures normalisés erronés entraînant des relations entre phases dont les probabilités sont calculées fausses.

Ces probabilités sont généralement calculées en se limitant aux facteurs de structure  $E > E_{\min}$  avec  $E_{\min}$  compris entre 1,4 et 1,7 suivant les structures, et on sait que le choix de l'ensemble des réflexions de départ est déterminant pour le calcul des phases. Leur extension par la 'formule tangente' nécessite des facteurs de structure calculés avec le maximum de précision. En cas d'échec, nous pouvons alors intervenir dans (4), en choisissant ou en associant plusieurs des propositions suivantes:

1. Par un ajustement 'visuel' du paramètre  $B$ , à partir de films et par comparaison avec des résultats déjà obtenus par ailleurs.

2. En limitant la sphère de résolution ( $\sin \theta / \lambda <$  valeur limite).

3. En supprimant du jeu de départ toutes les réflexions pour les quelles  $|F_H| \leq n\sigma(F_H)$  avec  $n$  quelconque  $\geq 1$ . Ceci est vrai surtout pour le calcul du facteur de reliabilité lors des premiers tests.

4. En introduisant des atomes fictifs, par modification de la formule chimique par exemple, de façon à changer la répartition statistique des  $|F_H|$  (Fig. 1).

5. En procédant à une analyse critique de la fonction de Patterson calculée avec les  $|F_H|$  pour s'assurer du degré de cohérence de l'information traitée (pics bien résolus par exemple). Ceci est relativement aisé dans le cas d'un composé possédant un atome 'lourd'. En effet, dans ce cas, les réflexions faibles ne jouent pas un très grand rôle.

Cette cohérence est appréciée ensuite grâce à la densité électronique obtenue après résolution de la structure. A ce stade intervient notre connaissance du modèle moléculaire, même partiel, qui nous permet de positionner un fragment de l'unité asymétrique ce qui nous permettra par extension d'obtenir la solution complète.

6. En partant d'un groupe de plus basse symétrie ce qui permet d'éliminer un certain nombre de relations qui s'avèrent fausses et de vérifier que le modèle trouvé est bien placé par rapport aux éléments de symétrie.

7. En faisant un enregistrement des intensités à basse température de façon à diminuer le facteur d'agitation thermique et augmenter le nombre de réflexions observées.

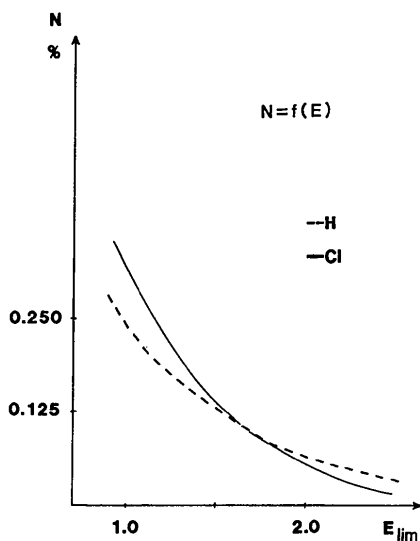


Fig. 1. Exemple de répartition des facteurs de structure normalisés calculés en supposant que tous les atomes sont soit des atomes de chlore soit des atomes d'hydrogène dans le cas du composé  $CN_4OMe$ :  $N$  représente le nombre de  $E$ , en pourcentage, supérieurs à un  $E$  choisi à l'avance ( $E_{ijm}$ ).

## Partie expérimentale

L'utilisation en chimie moléculaire de complexes butadiène-fer-tricarbonyle polyfonctionnels de type (1) (Fig. 2) permet, *via* le complexe (2) portant un carbone asymétrique (noté \*), la synthèse stéréocontrôlée de bis-éthers (5) et (6) (Grée, Laabassi, Mosset & Carrié, 1984).

Des réactions de Diels-Alder avec le TCNE (éthylènetétracarbonitrile) ont été effectuées avec (5) et (6) d'une part (Grée, Kessabi, Mosset, Martelli & Carrié, 1984) et avec le composé modèle (5') possédant une seule fonction éther d'autre part: les résultats obtenus montrent que l'introduction du

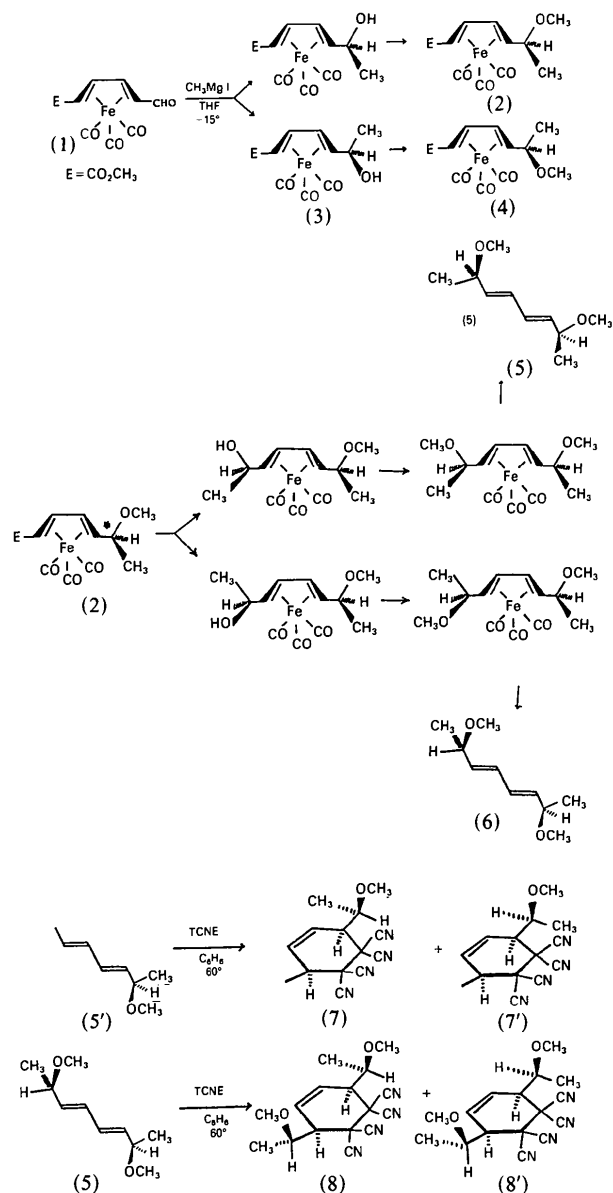


Fig. 2. Schéma réactionnel. TCNE = éthylènetétracarbonitrile.

Tableau 1. *Détails expérimentaux et conditions d'enregistrement*

Composé Formule brute proposée	(3)	(4)	(7)	(8)	(8)
	FeCOOH C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> FeO <sub>6</sub>	FeCOOMe C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> FeO <sub>6</sub>	CN <sub>4</sub> Me C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	CN <sub>4</sub> OMe C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	CN <sub>4</sub> OMe C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire	296,1	310,1	254,3	258,4	258,4
Obtention des monocristaux en solution					
Dimensions du cristal étudié (mm)	0,3 × 0,2 × 0,2	0,2 × 0,2 × 0,1	0,5 × 0,2 × 0,1	0,2 × 0,3 × 0,4	0,2 × 0,3 × 0,4
Coefficient d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	12,0	11,0	7,57	7,52	7,52
Densités mesurée et calculée $D_m/D_x$ (g cm <sup>-3</sup> )	- / 1,55	1,48 / 1,43	- / 1,22	- / 1,24	- / 1,26
Température d'enregistrement (K)	300	300	300	300	187
Conditions d'enregistrement des intensités (automatique)					
Appareil utilisé Enraf-Nonius CAD-4					
Mode de balayage $\omega/2\theta = 1$					
Longueur d'onde Mo K $\alpha$ , $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$					
Angle de Bragg maximum $\theta$ (°)	28	28	30	28	30
$h$ min $h$ max	-10 10	-13 13	-17 17	-15 15	-15 15
$k$ min $k$ max	0 16	0 12	0 18	0 14	0 15
$l$ min $l$ max	0 17	0 20	0 12	0 17	0 18
Contrôles d'intensité-période en s	3600	3600	3600	3600	3600
Contrôles d'orientation-période en nombre de réflexions	400	400	400	400	400
Réflexions choisies	$\bar{2}12 \bar{1}\bar{3}1 \bar{2}04$	$\bar{1}\bar{2}\bar{2} \bar{1}04$	040 340 402	$0\bar{2}\bar{3} 30\bar{2} \bar{2}\bar{1}0$	$0\bar{2}\bar{3} \bar{1}0\bar{2} \bar{1}\bar{2}\bar{5}$
Durée de l'enregistrement en heures	44	33	50	3,6	49
$R_{int}$ (réflexions équivalentes)	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02
Paramètres de maille-groupe spatial-intensités					
Nombre de réflexions utilisées pour le calcul de maille et orientation					
	25	25	22	23	25
Paramètres ( $\sigma$ )					
$a$ (Å)	7,703 (27)	9,825 (9)	12,418 (5)	11,379 (3)	11,263 (2)
$b$ (Å)	12,727 (7)	9,339 (5)	13,123 (3)	11,040 (3)	10,986 (4)
$c$ (Å)	13,087 (55)	15,568 (12)	9,015 (8)	13,272 (4)	13,213 (4)
$\alpha$ (°)	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
$\beta$ (°)	97,28 (18)	104,02 (4)	109,45 (5)	106,20 (2)	106,03 (2)
$\gamma$ (°)	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	1272,6 (0,7)	1387,5 (1,8)	1384,6 (3,5)	1600,6 (6,4)	1571,3 (0,7)
Groupe spatial proposé	$P2_1/c$ ( $Z = 4$ )	$P2_1/c$ ( $Z = 4$ )	$P2_1/c$ ( $Z = 4$ )	$P2_1/c$ ( $Z = 4$ )	$P2_1/c$ ( $Z = 4$ )
Nombre de réflexions mesurées	3335	3658	4444	4219	4988
Variations d'intensité au cours de l'enregistrement (%)	-0,9	-17,8	+0,7	+0,9	+3,2
Corrections nécessaires	non	oui	non	non	non
Mosaïcité, largeur moyenne des pics de Bragg	0,7	1,25	1,1	0,9	0,7
Nombre de réflexions conservées	3205	3329	4036	4013	4802
Nombre de réflexions indépendantes dont l'intensité					
$I > 1\sigma(I)$	2327	1364	2380	1637	2280
$> 2\sigma(I)$	2227	1179	2134	1379	2013
$> 3\sigma(I)$	2163	1092	2005	1267	1886
Nombre de réflexions classées inobservées	1051	2395	2181	2703	2825
Corrections effectuées					
Lorentz	oui	oui	oui	oui	oui
polarisation	oui	oui	oui	oui	oui
absorption	non	non	non	non	non
extinction primaire	non	non	non	non	non
extinction secondaire	non	non	non	non	non
Facteurs de diffusion utilisés					
<i>International Tables for X-ray Crystallography</i> (1974)					
Résultats statistiques en accord avec groupe spatial	oui	oui	oui	oui	oui
Chaîne de programmes: SDP (Enraf-Nonius, 1979)/ordinateur: PDP11/60					

second carbone asymétrique joue un rôle important dans la stéréosélectivité de la réaction et confirment sans ambiguïté le 'principe de coopérativité'.

Pour établir les configurations relatives au niveau des différents carbones asymétriques, il a été nécessaire de réaliser les structures aux rayons X des composés (3), (4), (7) et (8) référencés dans le texte de la façon suivante (Fig. 2): (3) FeCOOH; (4) FeCOOMe; (7) CN<sub>4</sub>Me; (8) CN<sub>4</sub>OMe.

Le Tableau 1 donne le détail des conditions

d'enregistrement des intensités de chacun des composés étudiés. Ces enregistrements correspondent aux 'bons' cristaux sélectionnés souvent avec difficulté et plusieurs essais, comme par exemple FeCOOMe. La moyenne des largeurs des pics de Bragg est relativement élevée et un enregistrement à basse température du CN<sub>4</sub>OMe (186 K) améliore beaucoup la quantité (et la qualité) d'informations disponibles: nous passons en effet de 1637 à 2280 réflexions dont l'intensité est supérieure à  $1\sigma(I)$ .

Tableau 2. Résolution des structures FeCOOH, FeCOOMe et CN<sub>4</sub>Me avec MULTAN80

	FeCOOH	FeCOOMe	CN <sub>4</sub> Me	
			1er essai	2ème essai
Nombre d'atomes 'lourds' dans la structure	18	19	19	19
Les <i>E</i> sont calculés en choisissant				
la sphère de résolution $\sin \theta/\lambda$ max. ( $\text{\AA}^{-1}$ )	0,66	0,66	0,70	0,64
le facteur de température $B_{\text{Wilson}}$ ( $\text{\AA}^2$ )	2,75	2,88	3,44	
$B_{\text{choisi}}$ ( $\text{\AA}^2$ )				4,0
Réflexions définissant l'ensemble de départ $D_p$				
par $\Sigma_1$	844	020	—	—
origine	318 816 2,10,7	012 4,6,11 567	14,7,2̄ 871̄ 931̄	14,7,2̄ 871̄ 931̄
autres	422 124̄	212 2,11,2	104 877̄	10,7,8̄ 737̄
	191 689	220 355	884 4,17,1	11,3,5̄ 211̄
Nombre d'ensembles $D_p$ demandés	16	16	16	16
<i>E</i> retenus, valeur min.	1,74	1,68	1,91	1,75
Rapport (nombre de <i>E</i> /nombre d'atomes)	13,6	12,8	13,1	13,1
Nombre de relations $\Sigma_2$	3303	3713	1756	1910
Solution retenue	ABS FOM			
PSI 0	0,94	1,21	0,86	1,16
RESID	2,32	3,57	1,79	0,81
C FOM	20,1	17,34	20,8	15,9
	2,38	2,23	2,93	3
Nombre d'atomes retenus dans la première carte de densité	0	12	0	19
Nombre de cartes nécessaires pour obtenir la solution finale		1		

Tableau 3. Résolution de la structure de CN<sub>4</sub>OMe à 293 et 187 K avec MULTAN80

	293 K				187 K
	1er essai	2ème essai	3ème essai	4ème essai	
Nombre d'atomes 'lourds' dans la structure	22	21	18	22	22
Les <i>E</i> sont calculés en choisissant					
la sphère de résolution $\sin \theta/\lambda$ max. ( $\text{\AA}^{-1}$ )	0,59	0,51	0,51	0,42	0,51
le facteur de température $B_{\text{Wilson}}$ ( $\text{\AA}^2$ )					
$B_{\text{choisi}}$ ( $\text{\AA}^2$ )	4,1	4,1	4,1	4,1	2,5
autre (formule chimique)	Normale	(Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> )	(O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> )	Normale	Normale
Réflexions définissant l'ensemble de départ $D_p$					
par $\Sigma_1$	2,0,10	2,0,10	2,0,10	—	—
origine	125 077 962̄	125 919̄ 962̄	125 919̄ 962̄	125 077 034	125 077 10,3,4̄
autres	1,1,10 748̄	086 854̄	854 748̄	202 223	1,1,10 854̄
	961 832	944 961̄	944 961̄	064 183	961 863̄
Nombre d'ensembles $D_p$ demandés	16	16	16	16	16
<i>E</i> retenus, valeur min.	1,70	1,48	1,51	1,20	1,48
Rapport (nombre de <i>E</i> /nombre d'atomes)	11,9	12,2	13,5	9,9	11,9
Nombre de relations $\Sigma_2$	2280	3033	2401	2719	2998
Solution retenue	ABS FOM				
PSI 0	0,95	1,02	1,15	0,97	1,22
RESID	1,09	0,8	0,74	0,86	0,72
C FOM	18	11,34	15,80	18,3	19,6
	3	3	3	3	3
Nombre d'atomes retenus dans la première carte de densité	22	22	22	21	22
Nombre de cartes nécessaires pour obtenir la solution finale	<i>n</i> max.	0	0	1	0
	Densités incohérentes				

### Résolution et affinement

On pourra se référer aux Tableaux 2 et 3.\*

FeCOOH. Tricarbonyl(2-5- $\eta$ -hydroxy-6 heptadiène-2,4 oate de méthyle)fer(III). Le mode de résolution automatique n'a donné aucun résultat exploitable au premier essai. Nous avons alors procédé à

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres atomiques des H ont été déposées aux archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42781: 75 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

l'examen de la fonction de Patterson ce qui nous a permis de localiser facilement l'atome de fer, classé pic n° 7 par MULTAN. Il a fallu effectuer quatre cartes de densités successives pour localiser l'ensemble de la molécule. Après affinement isotrope ( $R=0,12$ ) puis anisotrope ( $R=0,07$ ) avec les réflexions pour lesquelles  $I > 3\sigma(I)$  et  $\sin \theta/\lambda < 0,48 \text{\AA}^{-1}$  la dernière fonction différence de Fourier nous a permis de localiser tous les atomes d'hydrogène. Le dernier affinement, portant sur tous les paramètres (sauf les coefficients d'agitation thermique des atomes d'hydrogène) a donné  $R=0,062$  et  $wR=0,070$  avec 2013 réflexions pour lesquelles  $I > 3\sigma(I)$  et  $\sin \theta/\lambda < 0,65 \text{\AA}^{-1}$  ( $S=2,1$ ,  $\Delta/\sigma=0,25$ ).

Tableau 4. Paramètres atomiques et écarts types des quatre composés

	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
CN <sub>4</sub> Me				
O	0,7469 (3)	-0,1344 (3)	1,1095 (5)	5,7 (1)
N(1)	0,9233 (3)	-0,0533 (4)	0,8234 (5)	5,6 (1)
N(2)	0,5851 (3)	-0,1167 (3)	0,7624 (5)	4,4 (1)
N(3)	0,8753 (4)	0,2509 (4)	0,9008 (6)	6,1 (1)
N(4)	0,6766 (4)	0,0957 (4)	0,5030 (5)	5,2 (1)
C(1)	0,7807 (4)	0,0393 (4)	1,0721 (5)	3,6 (1)
C(2)	0,7505 (4)	0,0209 (4)	0,8879 (6)	4,9 (1)
C(3)	0,7027 (4)	0,1172 (5)	0,7984 (5)	5,1 (1)
C(4)	0,5946 (4)	0,1595 (4)	0,8267 (5)	3,5 (1)
C(5)	0,5970 (4)	0,1326 (4)	0,9904 (5)	3,7 (1)
C(6)	0,6761 (4)	0,0818 (4)	1,0963 (5)	3,5 (1)
C(7)	0,8514 (4)	-0,0184 (4)	0,8542 (5)	3,7 (1)
C(8)	0,6487 (4)	-0,0558 (4)	0,8142 (5)	4,0 (1)
C(9)	0,8083 (5)	0,1920 (4)	0,8663 (6)	5,4 (1)
C(10)	0,6864 (4)	0,1027 (4)	0,6289 (5)	4,0 (1)
C(11)	0,4807 (4)	0,1311 (4)	0,7032 (6)	4,3 (1)
C(12)	0,8288 (4)	-0,0581 (4)	1,1631 (5)	3,9 (1)
C(13)	0,8649 (5)	-0,0441 (5)	1,3398 (6)	6,0 (2)
C(14)	0,7887 (6)	-0,2353 (5)	1,131 (1)	8,3 (2)

CN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Me				
O(1)	0,6388 (2)	0,0843 (2)	0,6284 (1)	3,32 (4)
O(2)	0,6394 (1)	-0,3749 (2)	0,5988 (1)	3,19 (4)
N(1)	0,9722 (2)	-0,2591 (2)	0,8594 (2)	3,22 (5)
N(2)	0,6152 (2)	-0,1456 (2)	0,7451 (2)	2,90 (4)
N(3)	1,0981 (2)	-0,0809 (2)	0,6572 (2)	3,27 (5)
N(4)	0,8941 (2)	0,1004 (2)	0,8298 (2)	3,00 (5)
C(1)	0,8191 (2)	-0,1688 (2)	0,6891 (2)	1,79 (4)
C(2)	0,8713 (2)	-0,0405 (2)	0,6652 (2)	1,99 (4)
C(3)	0,7972 (2)	0,0193 (2)	0,5574 (2)	2,17 (5)
C(4)	0,7287 (2)	-0,0753 (2)	0,4821 (2)	2,89 (5)
C(5)	0,7357 (2)	-0,1937 (2)	0,4960 (2)	2,74 (5)
C(6)	0,8120 (2)	-0,2550 (2)	0,5938 (2)	2,08 (5)
C(7)	0,9064 (2)	-0,2191 (2)	0,7858 (2)	2,14 (5)
C(8)	0,6996 (2)	-0,1538 (2)	0,7145 (2)	2,02 (4)
C(9)	0,9999 (2)	-0,0634 (2)	0,6606 (2)	2,30 (5)
C(10)	0,8808 (2)	0,0412 (2)	0,7567 (2)	2,00 (4)
C(11)	0,7190 (2)	0,1285 (2)	0,5720 (2)	2,62 (5)
C(12)	0,5916 (3)	0,1780 (3)	0,6806 (2)	4,57 (7)
C(13)	0,6528 (3)	0,1893 (3)	0,4687 (2)	4,07 (7)
C(14)	0,7677 (2)	-0,3833 (2)	0,6086 (2)	2,60 (5)
C(15)	0,5913 (3)	-0,4779 (3)	0,6391 (2)	4,74 (7)
C(16)	0,7945 (2)	-0,4718 (3)	0,5289 (2)	3,59 (6)

FeCOO <sub>2</sub> Me				
Fe	0,5138 (1)	0,1997 (1)	0,87695 (6)	3,09 (2)
O(1)	0,6973 (5)	-0,0401 (6)	0,9491 (4)	6,0 (2)
O(2)	0,2897 (5)	-0,0144 (6)	0,8437 (4)	5,8 (1)
O(3)	0,4623 (6)	0,3403 (6)	1,0337 (3)	6,3 (2)
O(4)	0,1973 (5)	0,2325 (7)	0,7024 (4)	6,3 (2)
O(5)	0,1772 (5)	0,4402 (6)	0,7719 (3)	5,5 (1)
O(6)	0,8864 (5)	0,2168 (7)	0,9170 (4)	5,9 (1)
C(1)	0,6295 (7)	0,0580 (9)	0,9220 (4)	4,0 (2)
C(2)	0,3756 (7)	0,0708 (8)	0,8540 (4)	4,1 (2)
C(3)	0,4820 (7)	0,2830 (8)	0,9738 (4)	4,0 (2)
C(4)	0,2480 (8)	0,3320 (9)	0,7485 (5)	4,7 (2)
C(5)	0,4011 (7)	0,3508 (8)	0,7864 (5)	3,8 (2)
C(6)	0,4962 (8)	0,2722 (8)	0,7511 (5)	4,2 (2)
C(7)	0,6387 (7)	0,2673 (8)	0,7960 (4)	3,7 (2)
C(8)	0,6776 (7)	0,3500 (8)	0,8751 (5)	3,7 (2)
C(9)	0,8243 (7)	0,3445 (9)	0,9340 (5)	4,5 (2)
C(10)	0,8298 (8)	0,365 (1)	1,0305 (6)	6,2 (2)
C(11)	1,0346 (9)	0,207 (1)	0,9528 (6)	7,6 (3)
C(12)	0,0292 (9)	0,436 (1)	0,7369 (6)	7,6 (3)

L'adjonction de nouvelles réflexions [ $I < 3\sigma(I)$ ] n'améliore pas la cohérence du modèle moléculaire obtenu, certaines longueurs de liaison devenant irréalistes.

FeCOO<sub>2</sub>Me. Tricarbonyl(2-5-η-méthoxy-6 heptadiène-2,4 oate de méthyle)fer(III). L'étude d'un

Tableau 4 (suite)

	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
FeCOOH				
Fe	0,0580 (1)	0,23139 (8)	0,38358 (7)	2,76 (2)
O(1)	0,1823 (8)	0,4121 (5)	0,5117 (5)	5,6 (2)
O(2)	-0,0898 (8)	0,1035 (5)	0,5373 (5)	5,3 (1)
O(3)	-0,2282 (9)	0,3715 (6)	0,3058 (6)	7,1 (2)
O(4)	0,5047 (8)	0,2712 (5)	0,4784 (4)	5,5 (1)
O(5)	-0,2597 (7)	0,0323 (5)	0,2207 (5)	4,5 (1)
O(6)	-0,2230 (7)	0,1834 (5)	0,1405 (5)	5,1 (1)
C(1)	0,1415 (9)	0,3406 (6)	0,4629 (6)	3,5 (2)
C(2)	-0,0329 (9)	0,1533 (6)	0,4790 (6)	3,4 (2)
C(3)	-0,118 (1)	0,3131 (7)	0,3342 (6)	4,2 (2)
C(4)	0,420 (1)	0,1324 (8)	0,5871 (7)	5,0 (2)
C(5)	0,4548 (9)	0,1663 (7)	0,4802 (6)	3,8 (2)
C(6)	0,3030 (9)	0,1470 (6)	0,3989 (6)	3,4 (1)
C(7)	0,2790 (9)	0,2116 (7)	0,3111 (5)	3,5 (2)
C(8)	0,1249 (9)	0,1963 (7)	0,2415 (5)	3,9 (2)
C(9)	0,0044 (9)	0,1190 (6)	0,2644 (6)	3,4 (1)
C(10)	-0,1679 (9)	0,1166 (6)	0,2029 (6)	3,6 (2)
C(11)	-0,431 (1)	0,0237 (8)	0,1627 (9)	5,8 (2)

premier cristal ne nous a pas permis d'arriver à une solution satisfaisante de la structure recherchée. La fonction de Patterson et la première carte de densité obtenue par *MULTAN* sont incohérentes entre elles et les différentes cartes de Fourier calculées à partir de la position supposée du fer ne mènent à aucune solution susceptible d'être affinée. Un nouvel enregistrement avec un autre cristal s'est donc révélé nécessaire, avec correction des intensités mesurées car le composé étudié est très instable. Une analyse de la fonction de Patterson et le fragment de molécule obtenu par *MULTAN* permet cette fois de voir que l'information obtenue à propos de l'atome de fer et de son environnement est cohérente et une carte de densité calculée avec les réflexions dont l'intensité est supérieure à  $3\sigma(I)$  et  $\sin \theta/\lambda$  inférieur à  $0,35 \text{ \AA}^{-1}$  (382 réflexions) nous permet de placer correctement l'ensemble de la molécule. Des affinements successifs en augmentant progressivement le nombre de réflexions considérées et le nombre de paramètres à affiner (facteurs de températures anisotropes, atomes d'hydrogène) nous ont permis d'obtenir une solution correcte avec les longueurs et angles des liaisons habituellement admis ( $R = 0,059$  et  $wR = 0,056$ ) avec les réflexions pour lesquelles  $I > 1\sigma(I)$  ( $S = 1,52$ ,  $\Delta/\sigma = 0,2$ ).

La moyenne des facteurs de température isotropes calculée à partir de l'affinement final, soit  $5,1 \text{ \AA}^2$ , est largement supérieure au facteur de température obtenu par la méthode de Wilson, mais nous nous sommes affranchis en partie de ce problème en ne considérant dans une première approche que les  $E$  calculés à  $\theta$  faible.

Les facteurs de température équivalents sont calculés à partir de la formule

$$B_{\text{eq}} = 4/3 |a^2 \beta_{11} + b^2 \beta_{22} + c^2 \beta_{33} + ab(\cos \gamma) \beta_{12} + ac(\cos \beta) \beta_{13} + bc(\cos \alpha) \beta_{23}|.$$

CN<sub>4</sub>Me. (Méthoxy-1 éthyl)-3 méthyl-6 cyclohexène-4 tétracarbonitrile-1,1,2,2. Dans le cas de ce composé nous avons considéré seulement les réflexions avec  $\sin \theta/\lambda < 0,64 \text{ \AA}^{-1}$  et surestimé le facteur de température pour trouver la solution immédiatement par *MULTAN* alors qu'un premier essai avec  $\sin \theta/\lambda < 0,70 \text{ \AA}^{-1}$  avait été infructueux.

Nous pouvons en outre remarquer que le nombre de relations  $\sum_2$  a significativement augmenté lors du deuxième essai grâce à la présence dans l'ensemble de départ d'une réflexion de bas indices.

Les affinements habituels [en commençant avec les réflexions telles que  $I > 3\sigma(I)$  et  $\sin \theta/\lambda < 0,50 \text{ \AA}^{-1}$ ] nous ont permis de placer tous les atomes d'hydrogène et d'obtenir une solution finale ( $R = 0,083$  et  $wR = 0,073$ ) avec les longueurs et angles des liaisons habituellement admis, en considérant les réflexions pour lesquelles  $I > 3\sigma(I)$  ( $S = 1,21$ ,  $\Delta/\sigma = 0,1$ ). Les valeurs de  $R$  et  $wR$  relativement élevées peuvent s'expliquer par les difficultés rencontrées pour sélectionner un cristal de bonne qualité.

CN<sub>4</sub>OMe. Bis(méthoxy-1 éthyl)-3,6 cyclohexène-4 tétracarbonitrile-1,1,2,2. Nous avons réalisé une suite d'expériences intéressantes sur ce composé et un résumé en est rapporté dans le Tableau 3. Nous avons tout d'abord ignoré le facteur de température qui de toute évidence est sous estimé par la méthode statistique de Wilson: nous l'avons fixé à  $4,1 \text{ \AA}^2$  à la lumière d'expériences précédentes. Un premier essai avec les réflexions telles que  $\sin \theta/\lambda < 0,59 \text{ \AA}^{-1}$  nous a permis de localiser les 22 atomes supposés de la molécule mais aucun affinement ne nous a permis d'aboutir à une solution géométriquement cohérente. Nous avons alors restreint le jeu de données en limitant  $\sin \theta/\lambda$  à  $0,51 \text{ \AA}^{-1}$  et nous avons pris la liberté de modifier la formule du composé étudié de façon assez conséquente, soit en introduisant des atomes lourds fictifs comme le chlore soit en restreignant le nombre d'atomes à 18. Dans les deux cas nous obtenons la bonne solution avec les 22 premiers pics obtenus sur la première carte de densité. L'information sélectionnée grâce à une limitation en  $\theta$  est donc prépondérante.

Nous avons poursuivi ces essais en nous limitant encore davantage mais  $\sin \theta/\lambda < 0,40 \text{ \AA}^{-1}$  semble être le seuil au-delà duquel le nombre d'informations est nettement insuffisant (pour  $\sin \theta/\lambda < 0,37 \text{ \AA}^{-1}$  nous n'avons pu obtenir de solution satisfaisante aussi bien à température ambiante qu'à 187 K). Nous pouvons également remarquer que c'est à froid que nous obtenons la meilleure 'figure of merit' et le plus mauvais facteur résiduel avec une quantité d'informations nettement supérieure.

Des affinements traditionnels déjà décrits plus haut nous ont donné les facteurs  $R = 0,058$  ( $wR = 0,054$ ,  $S = 1,53$ ) à température ambiante et  $R = 0,045$  ( $wR = 0,044$ ,  $S = 1,46$ ,  $\Delta/\sigma = 0,15$ ) à basse température où

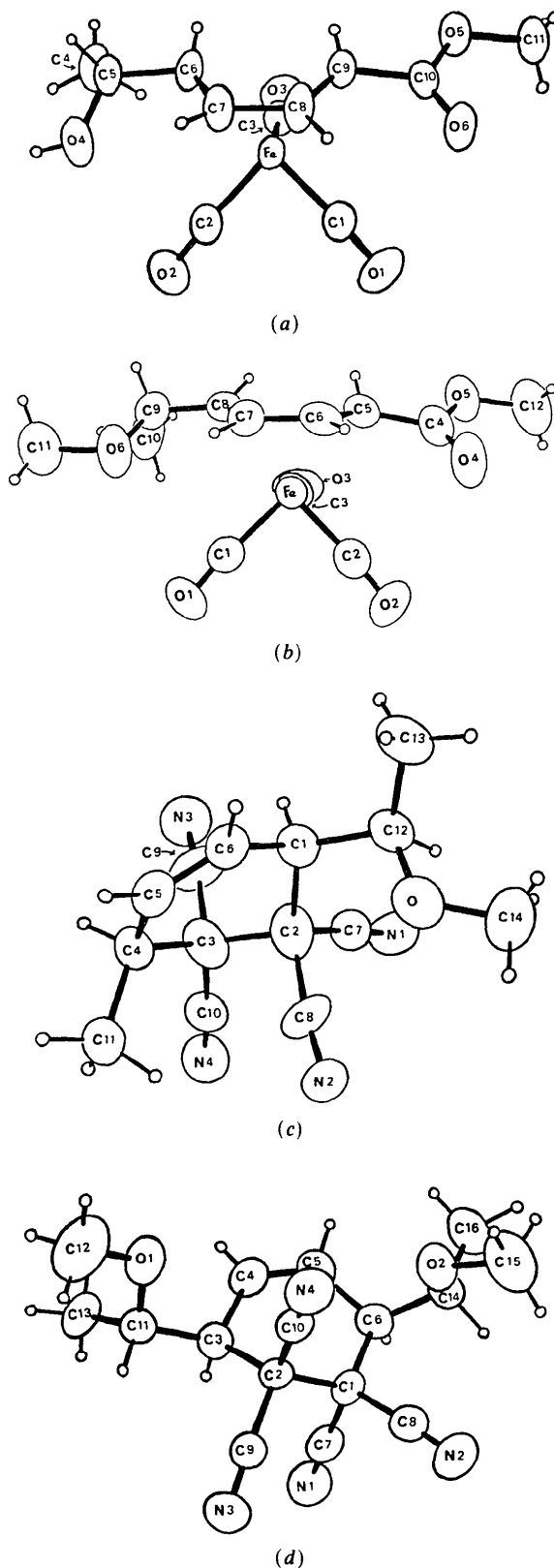


Fig. 3. Vue en perspective des composés avec numérotation des atomes: (a) FeCOOH; (b) FeCOOMe; (c) CN<sub>4</sub>Me; (d) CN<sub>4</sub>OMe. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont tracés à un niveau de 50% de probabilité.

le dernier affinement a porté sur les  $F^2$  avec

$$w = 1/\sigma(F^2) = |\sigma^2(I) + (0,04 F^2)^2|^{-1/2}$$

et  $I > 2\sigma(I)$ .

Les fonctions différences finales ne font apparaître aucune densité résiduelle significative (entre 0,15 et 0,20 e Å<sup>-3</sup>). La moyenne des variations de paramètres non hydrogène affinée est satisfaisante puisque, pour l'ensemble des quatre structures, elle est comprise entre 0,005 et 0,01 Å.

Concernant la géométrie des modèles étudiés, deux remarques importantes peuvent être faites (Tableau 4):

d'une part, l'hybridation intermédiaire entre  $sp^2$  et  $sp^3$  des carbones C(6) et C(9) dans FeCOOH, C(5) et C(8) dans FeCOOMe. Cette modification est due à la complexation de l'atome de fer: la répartition électronique de la partie diène est modifiée mais reste cependant conjuguée partiellement avec le groupe méthoxycarbonyle;

et d'autre part, la non linéarité des groupements nitriles dans CN<sub>4</sub>Me et CN<sub>4</sub>OMe, lorsqu'ils se trouvent spatialement proches d'un groupement méthoxy: C(2)—C(8)—N(2) = 173,0° dans CN<sub>4</sub>Me; C(2)—C(10)—N(4) = 176,1° dans CN<sub>4</sub>OMe.

On peut invoquer à ce sujet une interaction électronique entre les deux doublets 'n' de l'oxygène et le nuage  $\pi$  du nitrile. La nature de cette interaction (liante ou antiliante) est délicate à expliciter mais il semble cependant que ce phénomène ait une réelle importance dans le mécanisme réactionnel.

Le reste des géométries se situe dans les valeurs communément admises et ne présente pas de particularité.

La Fig. 3 donne vues en perspective des composés.

### Discussion

Pour conclure nous dirons que, si les modes de résolution automatiques basés sur les méthodes directes ont remporté un très grand succès ces dernières années et ont pratiquement supplanté les autres méthodes classiques, l'expérience prouve qu'elles

donnent de bons résultats seulement lorsque le jeu de données est correct. Dans le cas de composés mal cristallisés nous rencontrons quelques difficultés à choisir la 'bonne information' et la fonction de Patterson devient alors un élément déterminant (Egert, 1983) car elle est beaucoup moins sensible aux 'mauvaises données'. Quand elle n'est pas indispensable comme dans le cas de FeCOOH elle est très utile pour voir la cohérence des résultats obtenus et c'est l'utilisation simultanée des deux méthodes qui permet d'arriver rapidement à une solution physiquement correcte. Ajoutons, en outre, que la fonction de Patterson permet souvent de lever l'ambiguïté lorsqu'il y a doute sur le groupe d'espace.

Les structures présentées comportent une vingtaine d'atomes seulement mais la méthode utilisée reste encore valable pour des molécules beaucoup plus importantes, la connaissance, même partielle, du modèle recherché devenant d'une grande utilité, d'une part, pour trouver son orientation par la fonction de Patterson et, d'autre part, pour trouver le vecteur de translation par *MULTAN*. L'expérience relatée dans le Tableau 3 montre seulement que nous devons utiliser la multirésolution dans des conditions un peu particulières de façon à sélectionner la 'bonne information' et constituer ainsi un ensemble de réflexions de départ nous assurant une bonne convergence dans le calcul des phases.

### Références

- EGERT, E. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 936-940.  
 Enraf-Nonius (1979). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.  
 GRÉE, R., KESSABI, J., MOSSET, P., MARTELLI, J. & CARRIÉ, R. (1984). *Tetrahedron Lett.* **25**, 34, 3697-3699.  
 GRÉE, R., LAABASSI, M., MOSSET, P. & CARRIÉ, R. (1984). *Tetrahedron Lett.* **25**, 34, 3693-3697.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)  
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.  
 MESSENGER, J. C. & TSOUCARIS, G. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 482-484.