

The crystal structure consists of columns along the *a* axis formed by parallel-stacked $C_7H_{18}N_8^{2+}$ ions (Fig. 2). The mean distance between the GBA units in the columns is 3.55 Å and the stacking is rather extensive indicating considerable π - π interaction between the molecules in the columns. The sulfate ions and water molecules also form columns in the *a* direction. The columnar network is held together by an extensive hydrogen-bond network through the SO_4^{2-} ions and the water molecules such that all PGBA N atoms carrying H atoms take part in from one to three hydrogen bonds (Table 3).

Comparison of the structural results with earlier work (Mutikainen *et al.*, 1986; Elo *et al.*, 1985)

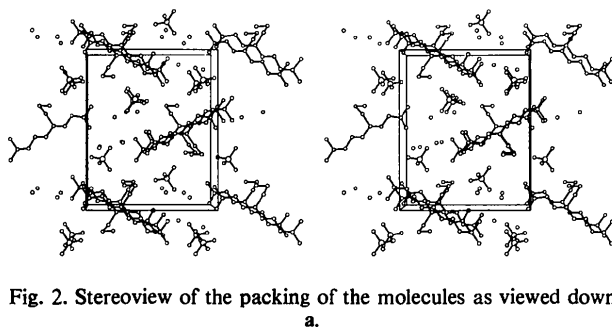


Fig. 2. Stereoview of the packing of the molecules as viewed down *a*.

confirms the opinion that the observed differences between the biological efficiencies of GBA and its alkyl derivatives are not dependent on their crystal structures in the solid state but only on the composition and size of the alkyl substituents, which also affect the hydrophobicity of the compounds.

References

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321–324.
 ELO, H., LAINE, R., ALHONEN-HONGISTO, L., JÄNNE, J., MUTIKAINEN, I. & LUMME, P. (1985). *Z. Naturforsch. Teil C*, 40, 839–842.
 GILMORE, C. J. (1984). *J. Appl. Cryst.* 17, 42–46.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* 12, 609–610.
 HAMILTON, W. C. & LA PLACA, S. J. (1968). *Acta Cryst.* B24, 1147–1156.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 MUTIKAINEN, I., ELO, H. & LUMME, P. (1986). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 291–293.
 SEPPÄNEN, P., FAGERSTRÖM, R., ALHONEN-HONGISTO, L., ELO, H., LUMME, P. & JÄNNE, J. (1984). *Biochem. J.* 221, 483–488.
 STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C. W., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). The *XRAY76* system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1986). C42, 1211–1217

Transitions de Phase Structurales dans les Polyphényles. IX. Affinements des Structures du *p*-Terphényle Hydrogéné à 200 K (Diffraction des Rayons X) et du Biphényle Deutééré à 40 K (Diffraction des Neutrons)

PAR J. L. BAUDOUR, L. TOUPET, Y. DÉLUGEARD ET S. GHÉMID

Groupe de Physique Cristalline, UA du CNRS 040804, Université de Rennes I, campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 25 juin 1985, accepté le 16 mai 1986)

Abstract. (I): $C_{18}H_{14}$, $M_r = 230.3$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 8.019$ (2), $b = 5.576$ (2), $c = 13.578$ (2) Å, $\beta = 92.10$ (2)°, $V = 606.7$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.261$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.66$ cm⁻¹, $F(000) = 244$, $T = 200$ K, $R = 0.083$ for 1034 independent reflections. (II): $C_{12}D_{10}$, $M_r = 164.3$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 7.78$ (2), $b = 5.565$ (8), $c = 9.44$ (2) Å, $\beta = 93.9$ (2)°, $V = 407.8$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.338$ g cm⁻³, $\lambda = 1.177$ Å, $\mu = 0.0002$ cm⁻¹, $F(000) = 293$, $T = 40$ K, $R = 0.064$ for 414 independent reflections. A double-well potential model for librations around the long molecular axis confirms that the central phenyl ring of *p*-terphenyl jumps between two sites separated by a rotation angle of 26.6°. This angle is independent

of temperature above the transition temperature $T_c = 191$ K, in agreement with an order–disorder process. On the other hand, biphenyl exhibits a normal decrease of librational amplitude when the temperature is lowered from room temperature to the transition temperature $T_c \approx 40$ K, without any obvious indication of disorder, as expected for a displacive process.

Introduction. La différence de nature entre les mécanismes de transition du *p*-terphényle (transition ordre–désordre) et du biphényle (transition displacive) est mise en évidence par l'analyse des mouvements thermiques de libration autour de l'axe long des molécules. Un affinement du *p*-terphényle hydrogéné à

température ordinaire, avec des données de diffraction de rayons X, et du *p*-terphényle deutéré à 200 K avec des données de diffraction de neutrons (Baudour, Cailleau & Yelon, 1977) avait déjà mis en évidence un double pic dans la fonction de densité de probabilité du cycle benzénique central pour ces mouvements de libration. Cette délocalisation des cycles sur deux sites distincts, observée dans la phase haute température, traduisait clairement le caractère ordre-désordre de la transition. Dans le cas du biphenyle des études par diffraction des rayons X à 110 et 293 K (Charbonneau & Délugeard, 1976, 1977) révélaient une grande amplitude de libration autour de l'axe long de la molécule sans cependant mettre en évidence un désordre analogue à celui qui est observé dans le *p*-terphényle.

Les investigations qui suivent ont été entreprises soit pour confirmer soit pour compléter les études précédentes: pour les confirmer dans le cas du *p*-terphényle où l'analyse utilisant des données de diffraction neutronique à 200 K (Baudour *et al.*, 1977) fournissait un tenseur de translation anormalement élevé ce qui pouvait laisser planer un doute sur les résultats de l'analyse des mouvements de libration; pour les compléter dans le cas du biphenyle où il nous a semblé intéressant de poursuivre vers les basses températures (40 K) l'analyse des mouvements de libration entreprise à 293 et 110 K (Charbonneau & Délugeard, 1976, 1977). Cette température de 40 K se situe à la limite des phases commensurable et incommensurable du biphenyle (Cailleau, Moussa & Mons, 1979; Baudour & Sanquer, 1983). Si un éventuel désordre correspondant aux sauts entre deux configurations moléculaires non planes existe dans la phase haute température du biphenyle, c'est à cette température de 40 K où l'agitation thermique qui tend à masquer les effets du désordre est réduite à sa valeur minimale, que nous avons le plus de chances de le mettre en évidence.

Partie expérimentale. (I) Monocristaux de *p*-terphényle obtenus par évaporation lente d'une solution dans le *p*-xylène; diffractomètre automatique Nonius CAD-4; radiation $K\alpha$ du Mo monochromatisée par graphite; refroidissement du cristal de dimensions $0,2 \times 0,2 \times 0,05$ mm [$T = 200$ (2) K] obtenu par jet d'azote gazeux; paramètres cristallins affinés à partir de 25 réflexions indépendantes; deux réflexions standards (stabilité 3%). 1034 réflexions indépendantes, intervalle $1 < \theta < 25^\circ$, méthode de balayage $\omega/2\theta = 1$, moyenne sur les intensités $hk0$ et $h\bar{k}0$ ($R_{\text{int}} = 0,025$); aucune correction d'absorption ($\mu = 0,66 \text{ cm}^{-1}$), facteurs de diffusion donnés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les positions atomiques initiales sont celles de la structure à température ordinaire (Baudour *et al.*, 1977). Comme dans toutes nos études précédentes des phases haute température des polyphényles, les affinements par moindres carrés

ont été réalisés à partir des valeurs de F grâce au programme *WAGG*. Celui-ci affine directement les tenseurs de translation et de libration moléculaires en tenant compte du caractère non centrosymétrique de la fonction de densité de probabilité atomique engendrée par les mouvements de libration de grande amplitude, suivant le formalisme de Kay & Behrendt (1963) et Maslen (1968). Aucune correction *a posteriori* des longueurs de liaison n'est donc nécessaire. Le même poids a été attribué à toutes les réflexions.

Deux types d'affinement ont été réalisés successivement correspondant à deux modèles dynamiques différents pour les mouvements de libration autour du grand axe moléculaire: le modèle du puits simple et celui du double puits de potentiel. Dans la première analyse qui n'implique aucun désordre, le nombre de paramètres variables est 59: 1 facteur d'échelle, 48 coordonnées atomiques (la molécule est située sur un centre de symétrie), 1 tenseur de translation global (6 termes), 1 tenseur de libration diagonalisé le long des axes d'inertie et comportant 4 termes (et non 3) à cause de la possibilité laissée au cycle central et au cycle externe d'osciller avec des amplitudes différentes autour du grand axe moléculaire. L'agitation thermique des atomes d'hydrogène a été prise égale à celle déterminée dans l'étude par diffraction neutronique (Baudour *et al.*, 1977). Dans le deuxième modèle le double puits de potentiel est simulé en remplaçant chaque atome du cycle benzénique central situé en dehors de l'axe moléculaire par deux demi-atomes situés de part et d'autre du plan moyen. Dans cet affinement, qui comporte 12 paramètres supplémentaires correspondant aux coordonnées atomiques de 4 atomes, la même géométrie et la même amplitude de libration autour de l'axe long sont imposées aux deux pseudo-cycles benzéniques résultant du dédoublement. Cette amplitude caractérise maintenant la libration dans chaque puits du double minimum. Le modèle du double puits améliore le R de 0,090 à 0,083 et le wR de 0,080 à 0,075.* Cette amélioration est très significative puisque la méthode basée sur le rapport des facteurs R (Hamilton, 1965) permet de rejeter le modèle du puits simple à un niveau de probabilité très inférieur à 0,5%. La valeur assez élevée du R s'explique par le grand nombre de réflexions très faibles (dont aucune n'a été rejetée dans l'affinement) dû lui-même à la très forte agitation thermique liée au désordre. $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,1$; $(\Delta\rho)_{\text{max}} = 10,39 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

(II) Monocristaux de biphenyle deutéré à 99,4% obtenus à partir du produit fondu par la méthode de Bridgman, dimensions $3 \times 3 \times 2$ mm; expérience réalisée à l'Institut Laue-Langevin sur le diffractomètre

* Les listes des facteurs de structure ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42946: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques du p-terphényle hydrogéné à 200 K (données de diffraction de rayons X, modèle du double puits de potentiel)*

	x	y	z
C(1)	-0,0692 (8)	-0,2038 (11)	0,0402 (5)
C(1')	-0,1269 (8)	-0,1498 (11)	0,0298 (5)
C(2)	-0,0468 (3)	0,0004 (5)	0,1001 (2)
C(3)	0,0245 (8)	0,2049 (11)	0,0580 (5)
C(3')	0,0797 (8)	0,1531 (11)	0,0679 (5)
C(4)	-0,0954 (4)	-0,0006 (5)	0,2049 (2)
C(5)	-0,1980 (4)	-0,1831 (6)	0,2406 (2)
C(6)	-0,2428 (5)	-0,1829 (7)	0,3389 (3)
C(7)	-0,1845 (4)	-0,0060 (7)	0,4032 (2)
C(8)	-0,0841 (5)	0,1755 (7)	0,3690 (2)
C(9)	-0,0388 (4)	0,1793 (6)	0,2709 (2)
H(1)	-0,117 (11)	-0,372 (16)	0,072 (6)
H(1')	-0,222 (11)	-0,279 (16)	0,053 (6)
H(3)	0,048 (11)	0,361 (16)	0,101 (6)
H(3')	0,145 (11)	0,268 (16)	0,119 (6)
H(5)	-0,253 (5)	-0,306 (7)	0,189 (3)
H(6)	-0,325 (5)	-0,320 (8)	0,360 (3)
H(7)	-0,209 (5)	-0,011 (7)	0,478 (3)
H(8)	-0,022 (6)	0,306 (8)	0,422 (3)
H(9)	0,048 (5)	0,314 (7)	0,251 (3)

Pour rendre compte du désordre les atomes du cycle central non situés sur l'axe moléculaire sont dédoublés en deux demi-atomes formant les couples suivants: [C(1),C(1')]; [C(3),C(3')]; [H(1),H(1')]; [H(3),H(3')].

quatre cercles à neutrons *D15*, en utilisant un monochromateur de cuivre à $\lambda = 1,177 \text{ \AA}$; unité de refroidissement ($T = 40 \text{ K}$) utilisant de l'hélium gazeux circulant en circuit fermé (Filhol, Reynal, Savariault, Simms & Thomas, 1980), stabilité à long terme environ 1 K; intensités enregistrées dans le mode de balayage $\omega-2\theta$ et corrigées du bruit de fond (Lehmann & Larsen, 1974); intensités de deux réflexions standards enregistrées toutes les 25 mesures sans variations significatives; 414 réflexions indépendantes, valeur maximale de $\sin \theta/\lambda = 0,523 \text{ \AA}^{-1}$. La structure a été affinée par minimisation de $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ avec $w = 1$, en utilisant le programme *WAGG*. Les positions atomiques initiales étaient celles de la structure à 110 K (Charbonneau & Délugeard, 1976); nombre de paramètres variables 53: 1 facteur d'échelle, 33 coordonnées atomiques (molécule située sur un centre de symétrie, groupe spatial $P2_1/a$), 1 tenseur de translation global (6 termes), 1 tenseur de libration global diagonalisé suivant les axes d'inertie de la molécule (3 termes) et pour chaque atome de deutérium un tenseur décrivant son agitation propre par rapport à l'atome de carbone auquel il est lié. Ce tenseur est diagonalisé et comprend 3 termes correspondant respectivement à une libration perpendiculaire au plan du cycle benzénique, une libration dans le plan du cycle et perpendiculaire à la liaison C—D et enfin une vibration parallèle à la liaison C—D. Cette dernière n'est pas affinée, son amplitude quadratique moyenne étant fixée à la valeur 0,07 Å d'après une analyse spectroscopique en coordonnées normales du benzène C_6D_6 (Cyvin, 1968). Les longueurs de diffusion cohérentes utilisées sont $b_c = 6,65$

et $b_D = 6,67 \text{ fm}$ (Bacon, 1972). Aucune correction d'absorption n'a été réalisée. Les valeurs finales des facteurs d'accord sont $R = 0,064$ et $wR = 0,067$. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,6$.

Discussion. Les coordonnées atomiques finales obtenues dans la présente étude pour le *p*-terphényle à 200 K par diffraction des rayons X, avec le modèle du double puits de potentiel, sont rassemblées dans le Tableau 1. La Fig. 1(a), qui donne les longueurs de liaison et les angles, montre un bon accord entre les liaisons carbone-carbone chimiquement équivalentes. Le cycle benzénique externe peut être considéré comme parfaitement plan puisque l'écart maximum au plan moyen des six atomes de carbone est de 0,007 Å et l'écart moyen de 0,003 Å .

La Fig. 1(b) qui fournit la géométrie moyenne obtenue en supposant la symétrie C_2 respectée, par diffraction des rayons X à température ordinaire (Baudour *et al.*, 1977) montre un bon accord avec la Fig. 1(a) compte tenu des déviations standards

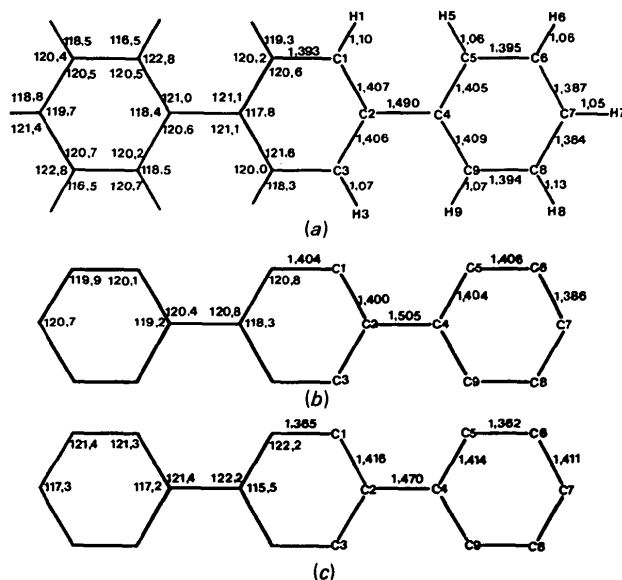


Fig. 1. (a) Longueurs de liaison (Å) et angles ($^\circ$) du *p*-terphényle hydrogéné obtenus avec des données de diffraction de rayons X à 200 K (présente étude) modèle du double puits de potentiel. Les effets de libration sur la géométrie moléculaire sont pris en compte dans l'expression même du facteur de structure. Les déviations standards sont en moyenne de $5 \times 10^{-3} \text{ Å}$ et $0,3^\circ$ dans le cycle externe et de $7 \times 10^{-3} \text{ Å}$ et $0,5^\circ$ dans le cycle central, pour les longueurs de liaison et les angles n'impliquant pas d'atomes d'hydrogène. (b) Géométrie du *p*-terphényle hydrogéné obtenue par diffraction des rayons X à température ordinaire (Baudour *et al.*, 1977). La moyenne a été faite sur les liaisons chimiquement équivalentes, en supposant la symétrie C_2 respectée. Les longueurs de liaison n'ont pas à être corrigées des effets de libration, compte tenu de l'expression du facteur de structure utilisée. (c) Géométrie du *p*-terphényle deutéré obtenue à 200 K par diffraction des neutrons (Baudour *et al.*, 1977), en supposant la symétrie C_2 respectée.

identiques dans les deux analyses: 0,005 Å sur les distances carbone-carbone et 0,3° sur les angles du cycle externe (0,007 Å et 0,5° en moyenne dans le cycle central).

La Fig. 1(c) représente la géométrie moyenne obtenue à 200 K par diffraction des neutrons (Baudour *et al.*, 1977). Les neutrons révèlent un caractère légèrement quinonoïde qui n'apparaît pas par diffraction des rayons X. Ils indiquent en effet que dans les cycles benzéniques les liaisons parallèles au grand axe moléculaire sont plus courtes d'environ 0,05 Å que les liaisons inclinées par rapport à cet axe et fournissent des angles endocycliques situés sur l'axe moléculaire systématiquement plus faibles de 2 à 3° que ceux obtenus par diffraction des rayons X. On peut résumer ceci en disant que, en dehors du grand axe moléculaire, les électrons ont, par rapport aux noyaux atomiques, une tendance à se déplacer vers la périphérie des cycles benzéniques. Sur l'axe moléculaire on observe la situation inverse.

Dans le *p*-terphényle l'angle du dièdre formé par les plans des deux pseudo-cycles résultant du dédoublement des atomes du cycle benzénique central représente l'amplitude des sauts moléculaires d'un site à l'autre. La valeur trouvée est remarquablement constante: 26,6 (200 K, RX); 26,4 (200 K, neutrons); 26,7° (300 K, RX). Cette constance de l'amplitude des sauts lorsque la température varie a été confirmée par des mesures de RMN (Toudic, Gallier, Rivet & Délugeard, 1985) et de diffusion incohérente des neutrons (Toudic, Cailleau, Lechner & Petry, 1986). Elle est caractéristique d'un processus ordre-désordre.

Les coordonnées atomiques finales du biphenyle à 40 K sont présentées dans le Tableau 2. La Fig. 2 permet de comparer les géométries moléculaires du biphenyle obtenues par diffraction des rayons X [moyenne des géométries obtenues à 293 et à 110 K par Charbonneau & Délugeard (1976, 1977)] et par diffraction des neutrons à 40 K (présente étude). Les neutrons, comme les rayons X, révèlent un bon accord entre les longueurs de liaison chimiquement équivalentes, compte tenu des déviations standards (0,005 Å sur les distances, 0,4° sur les angles en moyenne). Le cycle benzénique peut, dans la présente étude, être considéré comme parfaitement plan puisque l'écart maximum des atomes de carbone au plan moyen est de 0,004 Å. Il est à noter que le caractère quinonoïde observé dans le *p*-terphényle par diffraction des neutrons ne se retrouve pas dans le biphenyle.

Les tenseurs de libration et de translation du *p*-terphényle obtenus dans la présente étude, à 200 K, par diffraction des rayons X, apparaissent dans le Tableau 3, où l'on peut les comparer aux tenseurs obtenus à la même température par diffraction des neutrons et à 300 K par diffraction des rayons X (Baudour *et al.*, 1977). Le modèle du double puits de potentiel étant ici utilisé, le terme L_{22} du tenseur de

Tableau 2. Coordonnées atomiques du biphenyle deutéré à 40 K (diffraction des neutrons)

	x	y	z
C(1)	0,0352 (4)	-0,0011 (6)	0,0749 (4)
C(2)	-0,0058 (5)	0,1838 (7)	0,1709 (4)
C(3)	0,0614 (5)	0,1784 (7)	0,3130 (4)
C(4)	0,1677 (5)	-0,0103 (7)	0,3624 (4)
C(5)	0,2103 (5)	-0,1954 (7)	0,2700 (4)
C(6)	0,1439 (5)	-0,1908 (7)	0,1270 (4)
D(1)	-0,0874 (6)	0,3318 (8)	0,1364 (5)
D(2)	0,0264 (6)	0,3208 (9)	0,3840 (5)
D(3)	0,2184 (6)	-0,0146 (8)	0,4731 (5)
D(4)	0,2951 (6)	-0,3403 (8)	0,3053 (5)
D(5)	0,1772 (6)	-0,3358 (8)	0,0594 (5)

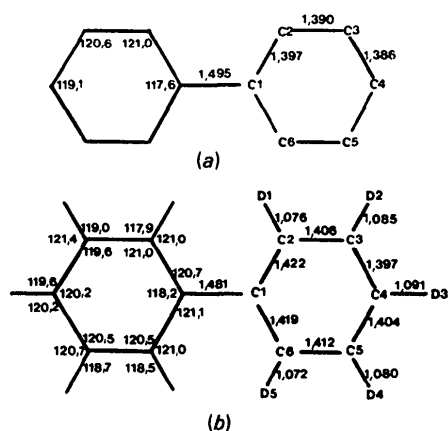


Fig. 2. (a) Géométrie moléculaire du biphenyle: moyenne des géométries obtenues à 293 et 110 K par diffraction des rayons X (Charbonneau & Délugeard, 1976, 1977). (b) Géométrie moléculaire du biphenyle obtenue à 40 K par diffraction des neutrons (présente étude). Les déviations standards sont de 0,005 Å sur les longueurs de liaison et de 0,4° sur les angles.

libration du cycle benzénique central représente la véritable amplitude de libration sur un site, le désordre étant pris en compte par le dédoublement des atomes du cycle benzénique central. Les valeurs trouvées à 200 K: 35,1 (°)², $\sigma = 6,6$ (RX), 36,2 (°)², $\sigma = 4$ (neutrons) sont en excellent accord. Comparées à la valeur trouvée à 300 K: 52,5 (°)², $\sigma = 7,8$ les valeurs précédentes présentent une décroissance proportionnelle à la température absolue, conformément à ce qui est attendu pour un oscillateur harmonique à température suffisamment élevée.

Les termes diagonaux du tenseur de translation du *p*-terphényle obtenus à 200 K à partir de données de diffraction neutronique (Baudour *et al.*, 1977) sont approximativement deux fois plus élevés que ceux obtenus à la même température par diffraction des rayons X (présente étude). De tels écarts qui ne peuvent correspondre à une différence réelle dans le mouvement thermique, ont déjà été observés dans le *p*-terphényle (Rietveld, Maslen & Clews, 1970) avec des cristaux obtenus par des techniques différentes: en solution et par fusion de zone. La grande cohérence des résultats

Tableau 3. Comparaison des composantes des tenseurs de libration L et de translation T du p -terphényle à différentes températures, déterminés par diffraction des rayons X ou des neutrons; modèle du double puits de potentiel

Ces tenseurs ont été déterminés dans des affinements par blocs rigides utilisant le modèle du double puits de potentiel (voir texte). Le terme L_{22} du cycle central caractérise la libration sur un site, le désordre correspondant aux sauts d'un site à l'autre étant pris en compte par un dédoublement des atomes du cycle central. Les tenseurs de libration sont diagonalisés suivant les axes d'inertie.

Référence	200 K (RX)	200 K (neutrons)	300 K (RX)
	p -Terphényle hydrogéné (1)	p -Terphényle deutéré (2)	p -Terphényle hydrogéné (2)
$L[(^\circ)^2]$			
L_{11}	2,3 (0,2)	1,9 (0,3)	3,4 (0,2)
L_{22} (cycle central)	35,1 (6,6)	36,2 (4,0)	52,5 (7,8)
L_{22} (cycle externe)	44,2 (2,6)	52,4 (4,6)	64,4 (3,4)
L_{33}	1,3 (0,2)	1,2 (0,3)	2,9 (0,2)
$T(\text{Å}^2 \times 10^4)$			
T_{11}	183 (10)	451 (17)	323 (12)
T_{22}	292 (5)	658 (12)	419 (6)
T_{33}	221 (8)	357 (12)	361 (9)
T_{12}	-13 (4)	-50 (9)	21 (5)
T_{13}	22 (4)	-83 (9)	2 (5)
T_{23}	10 (4)	42 (7)	-12 (5)

Références: (1) présente étude; (2) Baudour *et al.* (1977).

L'axe y est parallèle à l'axe long de la molécule; l'axe x est perpendiculaire au plan moyen de la molécule; l'axe z complète le système orthogonal.

obtenus à différentes températures par diffraction des rayons X incite à attribuer ces écarts à la qualité probablement assez médiocre des cristaux obtenus par fusion de zone et utilisés en diffraction neutronique.

Le Tableau 4 fournit les tenseurs de translation et de libration du biphenyle obtenus dans la présente étude à 40 K, ainsi que les résultats de Charbonneau & Délugeard (1976, 1977) à 110 et 293 K. Nous présentons également l'estimation de ces tenseurs obtenue à partir de calculs de dynamique de réseau effectués sur le biphenyle (Bonadeo & Burgos, 1982) dans l'approximation harmonique. Bonadeo & Burgos soulignent que les valeurs élevées de L_{22} obtenues par Charbonneau & Délugeard à 293 et 110 K peuvent être parfaitement expliquées par un modèle harmonique, sans qu'il soit nécessaire de parler de double puits de potentiel. Il est à noter en effet que les valeurs expérimentales présentées dans le Tableau 4 ont été obtenues avec le modèle du puits simple de potentiel, le modèle du double puits n'apportant dans le biphenyle, contrairement à ce qui est observé dans le p -terphényle, aucune amélioration sur le facteur R .

Le Tableau 5 fournit pour le biphenyle à 40 K, les caractéristiques des mouvements propres des atomes de deutérium, dans le référentiel du cycle benzénique. L'amplitude de la vibration s'effectuant suivant la liaison C—D a été fixée à la valeur 0,07 Å d'après une analyse spectroscopique en coordonnées normales de la molécule de benzène (Cyvin, 1968). L'affinement

Tableau 4. Tenseurs de translation et de libration du biphenyle à différentes températures

Référence	293 K		110 K		40 K
	Biphenyle hydrogéné Observés (RX)	Calculés (c)	Biphenyle hydrogéné Observés (RX)	Calculés (c)	Biphenyle deutéré Observés (neutrons) (d)
Translation ($\text{Å}^2 \times 10^4$)	(a)	(c)	(b)	(c)	(d)
T_{11}	403 (12)	576	133 (10)	124	43 (17)
T_{22}	593 (6)	728	281 (4)	169	205 (9)
T_{33}	453 (9)	544	216 (8)	114	51 (10)
T_{12}	18 (5)	-24	7 (3)	-1	-19 (6)
T_{13}	0 (4)	128	20 (4)	-18	-16 (6)
T_{23}	-12 (5)	-96	15 (4)	9	-17 (5)
Libration [$^\circ$] ²					
L_{11}	11,47 (0,52)	8,0	3,45 (0,40)	3,28	1,91 (0,36)
L_{22}	109,17 (2,82)	105,9	45,70 (2,06)	22,67	25,12 (3,48)
L_{33}	8,39 (0,55)	11,1	2,46 (0,43)	2,87	1,88 (0,54)

Références: (a) Charbonneau & Délugeard (1977); (b) Charbonneau & Délugeard (1976); (c) Bonadeo & Burgos (1982); (d) présente étude.

Les axes sont OX_1 perpendiculaire au plan moléculaire, OX_2 dans la direction du grand axe moléculaire, $OX_3 = OX_1 \times OX_2$.

Tableau 5. Tenseurs de librations des atomes de deutérium à 40 K [en ($^\circ$)²]

Il s'agit du mouvement propre des atomes de deutérium par rapport au cycle benzénique. Le centre de libration est situé sur l'atome de carbone de la liaison C—D. Les déviations standards sont données entre parenthèses.

	D(1)	D(2)	D(3)	D(4)	D(5)
Dans le plan du cycle	59,9 (7,8)	33,9 (7,9)	19,9 (8,5)	28,8 (8,2)	43,5 (7,3)
Hors du cycle	26,1 (13,8)	3,2 (13,8)	46,1 (10,5)	2,9 (14,0)	20,5 (13,5)

fournit pour les amplitudes des librations perpendiculaires à la liaison C—D des valeurs assez dispersées. On peut noter cependant que la valeur moyenne des amplitudes de libration s'effectuant dans le plan du cycle est de 0,115 Å, en bon accord avec la valeur 0,116 Å obtenue par Cyvin et que, par contre, l'amplitude moyenne de libration perpendiculaire au plan du cycle benzénique est nettement inférieure à celle trouvée par Cyvin: 0,084 contre 0,150 Å. Cette diminution de l'amplitude des mouvements perpendiculaires au plan des cycles est à rapprocher du fait que le paramètre de maille a , approximativement perpendiculaire au plan des cycles benzéniques, se contracte beaucoup plus fortement que les autres paramètres, à basse température ($\Delta a/a = 0,042$; $\Delta b/b = 0,011$; $\Delta c/c = 0,007$ entre 293 et 40 K).

L'analyse des mouvements de libration révèle clairement la diversité des mécanismes de transition du p -terphényle et du biphenyle. La différence de comportement est illustrée d'une façon frappante par la comparaison des Figs. 3(a) et 3(b) qui représentent la variation en fonction de la température de L_{22} , amplitude quadratique de libration autour du grand axe moléculaire, obtenue dans des affinements effectués avec le même modèle: celui du puits simple de potentiel.

Dans ce modèle, la configuration plane de la molécule étant considérée comme une configuration d'équilibre, la valeur de L_{22} peut intégrer un éventuel désordre correspondant aux sauts entre deux conformations non planes. Il nous a semblé intéressant de prolonger les courbes au-dessous des températures de transition en reprenant l'affinement des structures des phases basse température (Baudour, Délugeard & Cailleau, 1976; Baudour & Sanquer, 1983), avec le même modèle, c'est-à-dire uniquement à partir des réflexions principales, dans le groupe spatial haute température $P2_1/a$, sans tenir compte du doublement des paramètres de maille. Dans ce cas les valeurs de L_{22} obtenues intègrent la torsion qui caractérise les molécules à basse température. La Fig. 3(a) révèle, dans le cas du cycle central du *p*-terphényle, une double anomalie: d'une part l'amplitude des mouvements est excessivement élevée pour les blocs relativement lourds que sont les cycles benzéniques [$L_{22} > 250$ ($^\circ$)²]; d'autre part cette amplitude ne diminue pas quand la température décroît,

contrairement à ce qui est attendu pour un oscillateur harmonique. Au contraire, dans le cas du biphenyle, quoique l'amplitude des mouvements soit élevée à température ordinaire [$L_{22} \simeq 109$ ($^\circ$)²], on n'observe sur la Fig. 3(b) aucun indice de désordre. L'allure générale de la courbe représentant la variation de L_{22} en fonction de T , est bien celle que l'on attend pour un oscillateur harmonique. Cependant le fait que pour L_{22} , la valeur calculée dans l'approximation harmonique à 110 K: 22,7 ($^\circ$)² (Bonadeo & Burgos, 1982) ne représente que la moitié de la valeur expérimentale: 45,7 ($^\circ$)², semble indiquer que les effets d'anharmonicité s'accroissent dans le biphenyle lorsqu'on approche de la température de transition, sans que l'on puisse parler, comme dans le *p*-terphényle, de double puits de potentiel et de désordre prétransitionnel.

Récemment des calculs de dynamique de réseau (Natkaniec, Bielushkin & Wasiutynski, 1981; Takeuchi, Suzuki, Dianoux & Allen, 1981) ont rendu compte des particularités des courbes de dispersion du biphenyle et des modèles ont été développés pour décrire le mécanisme de la transition (Busing, 1983; Plakida, Bielushkin, Natkaniec & Wasiutynski, 1983; Raich & Bernstein, 1984; Heine & Price, 1985). Dans tous les cas le problème majeur est celui de la détermination du potentiel effectif agissant sur une molécule, difficile à évaluer à cause de la valeur incertaine de l'énergie de conjugaison. On peut espérer que la comparaison des amplitudes de libration déterminées expérimentalement à différentes températures à partir des données de diffraction et des valeurs obtenues par des calculs complets de dynamique de réseau, permettra de préciser la valeur relative des différentes interactions qui régissent la transition de phase du biphenyle.

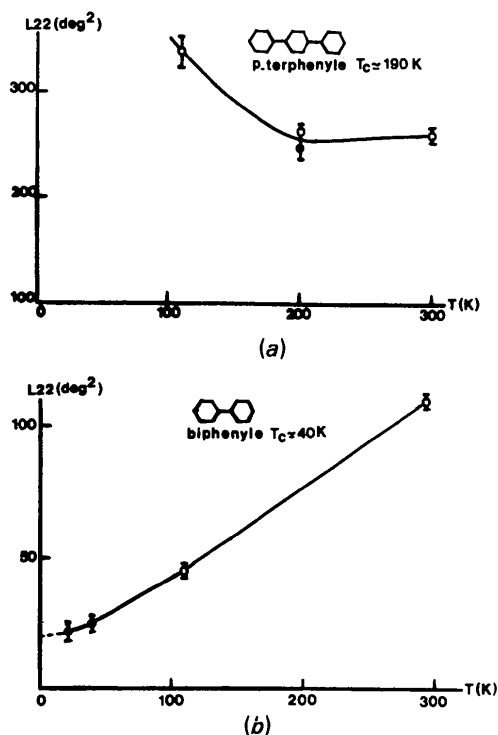


Fig. 3. Variation en fonction de la température du terme L_{22} du tenseur de libration (librations autour du grand axe moléculaire) dans un modèle de puits simple de potentiel. (a) *p*-Terphényle (cycle central); (b) biphenyle. Pour $T > T_c$, L_{22} intègre ici des effets de désordre dans le cas du *p*-terphényle (sauts entre deux configurations moléculaires non planes). Les valeurs reportées au-dessous de T_c intègrent les distorsions moléculaires des phases basse température. Les lignes joignant les points expérimentaux sont simplement un guide pour l'oeil. \circ : diffraction des rayons X; \bullet : diffraction des neutrons. Les barres d'incertitude correspondent à $\pm \sigma$.

Références

- BACON, G. E. (1972). *Acta Cryst.* A28, 357–358.
 BAUDOUR, J. L., CAILLEAU, H. & YELON, W. B. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1773–1780.
 BAUDOUR, J. L., DÉLUGEARD, Y. & CAILLEAU, H. (1976). *Acta Cryst.* B32, 150–154.
 BAUDOUR, J. L. & SANQUER, M. (1983). *Acta Cryst.* B39, 75–84.
 BONADEO, H. & BURGOS, E. (1982). *Acta Cryst.* A38, 29–33.
 BUSING, W. R. (1983). *Acta Cryst.* A39, 340–347.
 CAILLEAU, H., MOUSSA, F. & MONS, J. (1979). *Solid State Commun.* 31, 521–524.
 CHARBONNEAU, G. P. & DÉLUGEARD, Y. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1420–1423.
 CHARBONNEAU, G. P. & DÉLUGEARD, Y. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1586–1588.
 CYVIN, S. J. (1968). In *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*. Oslo: Universitetsforlaget.
 FILHOL, A., REYNAL, J. M., SAVARIAULT, J. M., SIMMS, P. & THOMAS, M. (1980). *J. Appl. Cryst.* 13, 343–345.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* 18, 502–510.
 HEINE, V. & PRICE, S. L. (1985). *J. Phys. C*, 18, 5259–5278.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 72–73. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)

KAY, M. I. & BEHRENDT, D. R. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 157–162.
 LEHMANN, M. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
 MASLEN, E. N. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 434–437.
 NATKANIEC, I., BIELUSHKIN, A. V. & WASIUTYNSKI, T. (1981).
Phys. Status Solidi B, **105**, 413–423.
 PLAKIDA, N. M., BIELUSHKIN, A. V., NATKANIEC, I. &
 WASIUTYNSKI, T. (1983). *Phys. Status Solidi B*, **118**, 129–133.
 RAICH, J. C. & BERNSTEIN, E. R. (1984). *Mol. Phys.* **53**, 597–614.

RIETVELD, H. M., MASLEN, E. N. & CLEWS, C. J. B. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 693–706.
 TAKEUCHI, H., SUZUKI, S., DIANOUX, A. J. & ALLEN, G. (1981).
Chem. Phys. **55**, 153–162.
 TOUDIC, B., CAILLEAU, H., LECHNER, R. E. & PETRY, W. (1986).
Phys. Rev. Lett. **56**, 347–350.
 TOUDIC, B., GALLIER, J., RIVET, P. & DÉLUGEARD, Y. (1985).
Chem. Phys. **99**, 275–283.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1217–1220

The Structure of Jateorin

BY R. GODDARD

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr, Federal Republic of Germany

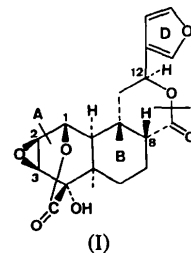
AND F. AKHTAR

Department of Chemistry, Jahangirnagar University, Savar, Dhaka, Bangladesh

(Received 30 September 1985; accepted 1 April 1986)

Abstract. 9-(3-Furyl)decahydro-4-hydroxy-4a,10a-dimethyl-11,12-epoxy-1,4-ethano-3*H*,7*H*-benzo[1,2-*c*:3,4-*c'*]dipyrans-3,7-dione, $C_{20}H_{22}O_7$, $M_r = 374.4$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 9.197$ (1), $b = 13.850$ (1), $c = 26.962$ (1) Å, $V = 3434.6$ Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.45$ g cm⁻³, Cu $K\alpha$ radiation, Ni filter, $\lambda = 1.5418$ Å, $\mu = 8.73$ cm⁻¹, $F(000) = 1584$, $T = 291$ K, final $R = 0.047$ for 3777 unique observed reflections. The structure and stereochemistry of jateorin proposed by Overton, Weir & Wylie [*J. Chem. Soc. C* (1966), pp. 1482–1490] has been verified.

Introduction. The bitter principle, columbin (Barton & Elad, 1956), is easily epimerized at C(8) by mild treatment with alkali to isocolumbin (Overton, Weir & Wylie, 1961), whose stereochemistry has been established by a crystal structure analysis of its 1-*p*-iodophenyl-3-phenylpyrazoline adduct (Cheung, Melville, Overton, Robertson & Sim, 1966). Here we describe the structure of the 2,3-epoxycolumbin, jateorin, (I), which was isolated as the major product from the alcoholic extract of fresh stems of the plant *Tinospora cordifolia* Miers (Khuda, Khaleque & Roy, 1964). This work was undertaken in order to characterize the compound. The structure confirms that the 1,2-epoxide group adopts a β -configuration in accord with chemical (Barton, Overton & Wylie, 1962; Balasubramanian, Barton & Jackman, 1962) and structural evidence for palmarin (Ferguson & Islam, 1969).



Experimental. Crystals of (I) grow as colourless rectangular prisms; crystal chosen for data collection $0.10 \times 0.08 \times 0.05$ mm; unit-cell parameters obtained by a least-squares fit to the θ values of 75 automatically centred reflections ($27.9 \leq \theta \leq 48.0^\circ$); $1.6 \leq \theta \leq 76.6^\circ$; Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation by a θ - 2θ scan technique in 48 steps, time spent measuring the background half that taken to measure the peak; intensity of a reflection and its e.s.d. were calculated from $I = INT - 2(BGL + BGR)$ and $\sigma(I) = [INT + 4(BGL + BGR)]^{0.5}$, where INT, BGL and BGR are the peak intensity, left, and right background counts, respectively. The horizontal detector aperture and the ω -scan range varied as $3.2 + 1.25 \tan\theta$ mm and $0.8 + 0.35 \tan\theta^\circ$. Three standard reflections, remeasured every 100 reflections, no significant variation; data corrected for Lorentz and polarization effects, but not for absorption. $\sigma(F)$ calculated from $\sigma(F) = [\sigma(I)^2 + (Ik)^2]^{0.5}/2F$, where $k = 0.02$. Of a total of 4067 ($+h, +k, +l$) measured intensities ($0 \leq h \leq 11, 0 \leq k \leq 17, 0 \leq l \leq 34$), 3777