Complexes du Fer-Carbonyle avec l'Acétylène et ses Dérivés. IV. Structure de Fe₂(CO)₆[CH₃-C₆H₄-SO₂-N=C(OCH₃)-CH=CH-C(OCH₃)]*

PAR LUC RODRIQUE,[†] MAURICE VAN MEERSSCHE ET PAUL PIRET

Laboratoire de Chimie-Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, Schapenstraat 39, Louvain, Belgique

(Reçu le 26 avril 1968)

The complex Fe₂(CO)₆[CH₃-C₆H₄-SO₂-N=C(OCH₃)-CH=CH-C(OCH₃)] crystallizes in the triclinic system, space group *P*I, with two molecules in a unit cell of dimensions a = 8.43, b = 11.05, c = 13.97 Å, $\alpha = 117.2$, $\beta = 94.2$, $\gamma = 96.2^{\circ}$. The structure has been determined from visually estimated three-dimensional intensity data obtained with Co $K\alpha$ radiation. The Patterson function permitted the localization of the iron and sulphur atoms; positions of the light atoms were found by the heavy atom method. Successive Fourier syntheses and least-squares refinement led to a final *R* value of 14.1%. The molecule can be formulated as:



The six-membered ring can be considered as being made up from a penta-atomic chain N-C-C-C-C chelated on an Fe(CO)₃ group. The second iron carbonyl group is linked to the heterocycle by a metalmetal bond and a μ -bond formed between the iron atom and a three-electron donor system C-C-C. Main interatomic distances are: Fe-Fe, 2.636; Fe-C (carbonyl), 1.75 (mean); Fe-C(σ), 1.91; Fe-C(μ ', 2.08, 2.12, 2.14; Fe-N, 2.04; N-C, 1.35; C-C (heterocycle), 1.41, 1.45, 1.47 Å.

Introduction

En étudiant la réaction de divers complexes du ferrole avec la N,N'-dichlorotoluène-*p*-sulfamide, Braye & Hübel (1967) ont mis en évidence un composé de formule brute C₁₉H₁₅Fe₂NSO₁₀, obtenu à partir de la dichloramine T (*p*-CH₃C₆H₄SO₂NCl₂) et du (1,1,1-tricarbonyle-2,5-diméthoxyferrocyclopentadiène)- π -fertricarbonyle Fe₂(CO)₆(COCH₃)₂(C₂H₂).‡ L'élucidation par voie chimique de l'architecture de ce composé apparaissant comme un problème ardu, nous avons entrepris, par diffraction des rayons X, une étude structurale à partir de monocristaux de C₁₉H₁₅Fe₂NSO₁₀. Braye & Hübel suggéraient un des schémas suivants (communication privée de E. H. Braye, 1963) pour décrire la molécule:



Notre détermination de structure a montré que le schéma représentatif de la molécule réelle est différent des hypothèses avancées, mais qu'il présente néanmoins une nette analogie avec le schéma *B*.

Partie expérimentale

Les cristaux du complexe, de coloration rouge-orange, se présentent sous deux formes distinctes: aiguilles cy-

^{*} Partie III: Structure de $Fe_2(CO)_6$. $C_6H_5C_2C_6H_5$ (Degrève, Meunier-Piret, van Meerssche & Piret, 1967).

[†] Titulaire d'une bourse de spécialisation de l'I.R.S.I.A. (Institut pour l'encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture).

[‡] Complexe homologue à celui étudié par Hock & Mills (1961).

lindriques et plaquettes plus ou moins rectangulaires, les unes et les autres allongées suivant l'axe c.

Les paramètres de la maille unitaire ont d'abord été déterminés par mesure directe sur des films de rotation et de Weissenberg (zone 0); le rayonnement incident était Co K α (λ =1,7902 Å). Les clichés, obtenus par irradiation de cristaux montés suivant les axes *a* et *c*, ont été étalonnés par le spectre d'un échantillon de poudre de silicium (*a*=5,43062 Å, à 21,0°C) (Parrish, 1960). Un affinement des valeurs obtenues a alors été réalisé suivant la technique développée par Main & Woolfson (1963), en utilisant les données:

$$\lambda \alpha_1 = 1,78892, \lambda \alpha_2 = 1,79278 \text{ Å}.$$

La maille triclinique (groupe spatial $P\overline{1}$, déterminé par application du test statistique de Howells, Philips & Rogers (1950) à 250 réflexions 0kl) présente les caractéristiques suivantes:

$$a = 8,427 \pm 0,045 \text{ Å}; \\b = 11,047 \pm 0,025; \\c = 13,974 \pm 0,021; \\\alpha = 117,20 \pm 0,13^{\circ}; \\\beta = 94,23 \pm 0,25; \\\gamma = 96,15 \pm 0,35.$$

Densité calculée pour deux molécules par maille: 1,636 g.cm⁻³.

Densité mesurée (méthod de 'flottation'): 1,631 g.cm⁻³. Volume de la maille: 1139,2 Å³.

Les intensités intégrées ont été recueillies par la méthode de Weissenberg (équi-inclinaison, technique des films multiples) pour les strates hk0 et 0kl, 1kl... 6kl. Des 3325 réflexions comprises à l'intérieur de la sphère de diffraction relative à la radiation Co $K\alpha$, quelque 2850 sont situées dans les sept plans réciproques explorés. Parmi celles-ci, nous avons noté la présence d'environ 2350 réflexions observables dont l'intensité a été mesurée par comparaison à une échelle de noircissement, au moyen d'un photomètre (microdensitomètre Nonius).

Les valeurs d'intensité ont été corrigées par les facteurs habituels de Lorentz et de polarisation. Etant donné les petites dimensions des cristaux utilisés (pour l'un d'entre eux, orienté suivant *a*, nous avons mesuré: $0,25 \ (\equiv axe a) \times 0,20 \times 0,05 \text{ mm})$ et le coefficient d'absorption linéaire peu élevé (μ =43,4 cm⁻¹ pour la radiation Co K α), aucune correction d'absorption n'a été appliquée; de même, nous n'avons introduit aucune correction tenant compte des phénomènes d'extinctions primaire et secondaire. Les facteurs de structure ont été placés sur une base absolue par la méthode statistique de Wilson (1942). Cette méthode a aussi permis de déterminer une constante globale de température (B=3,45 Å²).

T-1-1 1	<i><i>n</i></i>	•		7	7	N .
I a nieati I	1 <i></i>	atomianos	on	air_milliomoc	doc	naramotros
raoicau r.	Coordonnees	utomiques	CII	uix-muncmes	ucs	purumenes

Ecarts-type en millièmes d'Å. Constantes de température en Å². La numérotation est celle de la Fig.1.

	x	У	Ζ	$\sigma(x)$	$\sigma(y)$	$\sigma(z)$	В
Fe(1)	4797	2960	2382	2	2	2	2.94 ± 0.03
Fe(2)	2053	2699	1217	2	2	2	3.00 ± 0.03
S	7319	5530	2556	3	3	3	3.85 + 0.05
O(1)	6445	3829	4550	11	12	12	6.72 ± 0.22
O(2)	3751	0261	2227	10	10	10	5.84 ± 0.18
O(3)	7274	1756	0959	11	12	12	7.11 ± 0.23
O(4)	0211	0393	1318	10	11	11	6.34 ± 0.20
O(5)	3938	1252	-0522	11	12	12	$6,97 \pm 0.22$
O(6)	-0407	2821	- 0299	11	12	12	$6,91 \pm 0,22$
O(7)	2187	3018	3572	7	7	7	3.76 ± 0.13
O(8)	4781	6014	1504	8	8	8	$4,47 \pm 0,15$
O(9)	8181	5059	3219	9	9	9	$4,96\pm0,16$
O(10)	7920	5287	1563	10	10	11	$5,95 \pm 0,19$
N	5421	4775	2343	9	9	9	$3,70 \pm 0,15$
C(1)	5852	3522	3667	12	12	12	$4,04\pm0,19$
C(2)	4192	1367	2263	11	11	11	$3,87 \pm 0,18$
C(3)	6314	2265	1498	14	14	14	$4,90 \pm 0,23$
C(4)	0948	1281	1250	12	12	12	$4,10 \pm 0,20$
C(5)	3260	1861	0242	13	13	13	$4,55 \pm 0,22$
C(6)	0532	2776	0335	12	12	12	$4,30 \pm 0,20$
C(7)	4258	5209	1921	11	11	11	$3,66 \pm 0,18$
C(8)	2596	4874	1938	12	13	12	$4,43 \pm 0,21$
C(9)	1944	4428	2675	11	11	11	$3,83 \pm 0,19$
C(10)	2831	3502	2916	11	11	10	$3,53 \pm 0,17$
C(11)	0662	3365	3924	14	14	14	$5,28 \pm 0,25$
C(12)	3573	6670	1097	16	17	17	$6,50 \pm 0,31$
C(13)	7328	7279	3353	11	11	11	$3,72 \pm 0,18$
C(14)	7796	8222	2987	15	15	15	$5,61 \pm 0,26$
C(15)	7911	9638	3683	17	18	18	6,91 ± 0,33
C(16)	7569	10109	4752	16	16	16	$6,09 \pm 0,29$
C(17)	7091	9161	5066	15	16	16	$5,90 \pm 0,27$
C(18)	6976	7743	4399	13	14	14	$4,98 \pm 0,23$
C(19)	7745	11642	5508	19	20	20	7.79 ± 0.38

Détermination de la structure

Les facteurs de forme atomique utilisés dans notre analyse structurale sont ceux de Berghuis, Haanappel, Potters, Loopstra, MacGillavry & Veenendaal, donnés sous forme de développement en fonction de Gauss par Vand, Eiland & Pepinsky (1957). Une correction approximative de la dispersion anomale a été effectuée en enlevant, dans tout le domaine de sin θ , une valeur de 3,89 électrons au facteur de forme atomique du fer (James, 1958).

Les atomes lourds Fe et S ont été localisés grâce aux synthèses de Patterson bidimensionnelles calculées à partir des intensités ponctualisées des réflexions hk0 et 0kl; cette ponctualisation a été effectuée suivant l'expression:

$$Is (hkl) = \frac{F_o^2(hkl)}{\exp\left[-2B(\sin\theta/\lambda)^2\right] \cdot f_{Fe}^2(hkl)},$$

où les symboles employés ont leur signification usuelle Un diagramme de la distribution des atomes à l'intérieur d'une demi-maille du cristal a alors été représenté grâce au calcul d'une première série de Fourier partielle, de coefficients σ_c . $|F_o(hkl)|^2$, où σ_c est le signe de la contribution des atomes lourds à la réflexion d'indices (hkl). Nous avons ainsi pu déterminer les coordonnées approchées de la plupart des atomes de carbone, ainsi que des atomes d'azote et d'oxygène de la molécule.

Le calcul consécutif d'une série de Fourier de différences et de deux séries de Fourier normales a permis de réaliser un premier affinement des coordonnées atomiques. En outre, nous avons associé aux divers groupes d'atomes de la molécule un facteur de température isotrope propre à chacun de ces groupes, choisi empiriquement par référence aux valeurs publiées dans des études relatives à des composés analogues et adapté pour certains atomes en fonction de leur localisation dans la molécule. Les facteurs de structure calculés à partir de ces paramètres et les facteurs observés con-



Fig. 1. Configuration moléculaire du composé $Fe_2(CO)_6[CH_3-C_6H_4-SO_2-N=C(OCH_3)-CH=CH-C(OCH_3)].$

duisent alors à un coefficient de reliabilité,

$$R(hkl) = \frac{\Sigma ||F_o| - |F_c||}{\Sigma |F_o|} = 0,231$$

Les calculs effectués jusqu'à ce stade l'ont été sur une calculatrice IBM 1620 (20 K, bandes); à cet effet, nous avons utilisé certains programmes élaborés au laboratoire de Chimie-Physique, ainsi que les programmes de van der Helm & Patterson (1962).

Un affinement plus poussé des paramètres atomiques et du facteur d'échelle global a été réalisé grâce au programme de moindres carrés de King (1963), sur ordinateur IBM 1620 (20 K, cartes). Cet affinement a porté sur les coordonnées de 33 atomes (la contribution des atomes d'hydrogène a été négligée) et sur un facteur de température isotrope et indépendant pour chaque atome. Les facteurs de forme atomique utilisés pour les atomes de fer et de soufre sont consignés dans la Table 3.3.1 A des *International Tables for X-ray Crystallography* (vol. III, 1962), tandis que ceux de Berghuis *et al.* (1955) ont été utilisés pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène. Le poids statistique de chaque intensité a été calculé suivant la méthode décrite par Cruickshank (1961).

Après six itérations, le coefficient de désaccord R, dans le calcul duquel interviennent les réflexions dont l'intensité est inférieure au minimum observable, valait 14,1 % et la variation des paramètres de position et de température n'excédait généralement pas le cinquième de l'écart-type correspondant. Le Tableau 1 donne la valeur de ces paramètres, ainsi que les écartstypes calculés par le même programme de moindres carrés à partir des matrices inverses (Cruickshank, 1959).

Dans le Tableau 2 est rapportée la liste finale des facteurs de structure observés et calculés. Les réflexions marquées N sont celles dont l'intensité est inférieure au minimum observable: on leur a attribué comme valeur la moitié de celui-ci.

Une image de la molécule est donnée à la Fig. 1. Dans le Tableau 3 sont consignées les valeurs des distances de liaison de la molécule, ainsi que les autres distances intramoléculaires inférieures à 3,25 Å. Les angles de valence sont rapportés dans le Tableau 4. Les écarts-type, σ , associés à ces diverses valeurs ont été calculés par les formules de Cruickshank & Robertson (1953), à partir des σ sur les positions atomiques (Tableau 1). L'erreur sur les paramètres de la maille n'est pas incluse.

Les phases déterminées au départ des paramètres affinés par la méthode des moindres carrés ont été utilisées dans le calcul d'une série de Fourier tridimensionnelle incluant la totalité des réflexions; la carte de densité électronique résultante n'a montré aucune anomalie et les pics 'parasites' présents au début de notre étude ont disparu. En outre, la distribution de densité électronique des divers atomes a confirmé le bien-fondé de notre structure de départ.

Nous avons finalement élaboré une synthèse de Fourier de différences tridimensionnelle, en omettant dans

Tableau 2. Liste des facteurs de structure observés et calculés

Les réflexions marquées N ont une intensité inférieure au min. observable.

HKL		10F0	10FC	HKL		10F0	10FC	н	ĸL		10F0	10FC	нкс		10F0	10FC	HKL		10F0	10FC
88 88 81 000 000 04 000 000 04		\$73 519 90 173	787- 493- 175-	88 84- 11 00 04- 13 00 04- 14 00 04- 14		233 113 62 42	235- 78- 78- 51-	81 8			126 160 207	124 133 204	81 88 83- 01 08 05- 01 08 07-		310 276 336	286 228- 317- 75-	01 08- 03 01 08- 04 01 08- 04	N	256 266 334	194- 227 82- 300-
000 000 08 000 000 08 000 000 09 000 000 09		103 531 238 247	179- 48 503 246 240-	00 05- 01 00 05- 02 00 05- 03 00 05- 04		246 762 133	266- 814 97-	01 0000	V234567		438 229 393 386	428- 209 57 374- 360-	01 08 08- 01 08 09- 01 08 10- 01 08 11- 01 08 12-		135 45 102 179	93 49- 14- 84 176	01 08- 07 01 08- 08 01 08- 09 01 08- 10		230 363 307	2225
00 00 13 00 01 00		168 31 540	24- 24- 699-	000 05- 07 000 05- 07 000 05- 09 000 05- 09		195 263 338 206	168- 230 289-	01 0 01 0 01 0 01 0	2 08 2 09 2 10 2 11	N	207 168 28 88	193 156 54- 57	01 08 13- 01 08 14- 01 09 00	N	121 89 62	12- 139- 44- 49-	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N	70 96 19	159- 62- 102- 31-
00 01 03 00 01 03 00 01 04 00 01 05 00 01 05		478 74 81 52	464 89- 46- 56-	00 05- 11 00 05- 12 00 05- 13 00 05- 14	22	357 88 23 18	331 82- 19- 18	01 0 01 0 01 0	02	N	713 386 263 111	841- 287- 242- 70	01 09 03 01 09 01- 01 09 02- 01 09 03-		30 38 170 98 63	25 33 140- 89- 44-	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N	31 117 117 190	107 58 108- 90- 140
00 01 07 00 01 08 00 01 09 00 01 10 20 01 11		319 118 212 62 183	303 93 191- 46- 139-	00 06- 01 00 06- 02 00 06- 03 00 06- 04		298 223 253 189	271- 208- 259 172	01 001 001 001	2 07- 2 08- 2 09- 2 10- 2 11-		378 128 247 254 65	318 97 204- 229-	01 09 05- 01 09 06- 01 09 08-	222	2/7 31 31 31	123 13 61- 11-	01 09- 07 01 09- 08 101 09- 10 01 09- 10		184 45 239 115 75	132- 63 253 112
00 01 12 00 02 00 00 02 01 00 02 02		36 344 274 930	39- 328- 289- 1165-	00 06- 05 00 06- 06 00 06- 07 00 06- 08 00 06- 09	N	197 54 153 23 118	205 27- 122 24 81-		2 12- 2 13- 2 14- 3 00	N N	75 27 41 18	114 13 26 9	01 09 10- 01 09 11- 01 09 12- 01 09 13- 01 09 14-	N	30 49 51 125	26- 45 118	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		98 146 68 131	64 91 90-
000 022 067 000 022 067		226 394 310 199 61	227- 337 286 191 60~	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		63 36 55 170 48	74- 29 42 166 37-	01 0000	3 02 33 034 5	N	431 85 192 578 29	501- 101 146 592-	01 10 00 01 10 01 01 10 01- 01 10 02-	N N	28 14 84 24	18- 17- 77 25	01 10- 02 01 10- 03 01 10- 05 01 10- 06		207 136 219	60 174 74 90 154-
00 02 09 00 02 10 00 02 11 00 02 12	N	224 23 109 58	192- 180- 3- 96 64	00 07- 01 00 07- 02 00 07- 03 00 07- 03		28 217 196 141	209 214- 106-	01 00	3 07 3 08 3 09 3 10	22	237 123 28 22	226 214 115- 20 25	01 10 03- 01 10 04- 01 10 05- 01 10 06- 01 10 07-	N	27 158 86 294 39	18- 140- 30- 260 15-	01 10- 08 01 10- 09 01 10- 10 01 10- 11		169 132 105 211	61- 148- 118- 72 201
00 03 00 00 03 01 00 03 02 00 03 02 00 03 02 00 03 02 00 03 03 00 03 04		199 524 63	114 231 549 35 99-	00 07- 05 00 07- 06 00 07- 07 00 07- 08 00 07- 08	N N	23 24 334 213	35- 312 178	01 0 01 0 01 0 01 0	5 01- 3 02- 3 03- 3 04- 3 05-		782 999 142 204	1002 1217 115- 172-	01 10 09- 01 10 10- 01 10 11- 01 10 11-	'n	139 98 105 48	117 60 113- 43-	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N N N	17 16 19 22	27- 3- 31- 22-
00 03 05 00 03 06 00 03 07 00 03 08 00 03 09		65 297 252 223	47- 73- 282- 213 206	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N	206 263 88 43 17	194- 194- 65- 39- 0-		3 00- 3 07- 3 08- 3 09-		85 218 142 401 240	201- 89 346 243	01 11 02- 01 11 03- 01 11 04- 01 11 05-	N	15 160 113 244	32 121 92 175-	01 11- 04 01 11- 05 01 11- 06 01 11- 07 01 11- 08		24025	30- 66 45-
00 03 11 00 04 00 00 04 01		583 583 473	58- 602 423-	00 08-01 00 08-02 00 08-02 00 08-03		74 289 390 207	84 228 358 155-	01 0 01 0 01 0	3 12- 3 13- 3 14- 3 15-	ñ	173 280 99 22 14	172- 309- 65- 42 8	01 11 06- 01 11 07- 01 11 08- 01 11 09- 01 11 10-		155 212 132 103 29	138- 165 102 83- 3	01 11- 10 01 11- 11 01 11- 11 01 11- 12 01 12- 05	N	193 72 30	174- 174- 72- 38
00 04 04 00 04 04 00 04 05 00 04 06		552 124 79 68 206	87 113 71- 63	00 08- 05 00 08- 06 00 08- 06 00 08- 07 00 08- 08		92 125 231 374	100 179- 330-	01 04 01 04 01 04	001 01 02 03		59 378 293 243	61 341 204- 247-	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		94 267 425 749	95 323- 366- 779	01 12- 06 01 12- 07 01 12- 08 01 12- 09	N	109 16 59 70	104- 57 70
00 04 08 00 04 09 00 04 10	N	143 18 79 474	102 22- 58- 492-	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N	331 129 21	285 80- 140- 7	01 04 01 04 01 04 01 04	05 06 07 08 09	N	176 113 152 28	127 77 129 30-	01 01- 05 01 01- 06 01 01- 07 01 01- 08		760 211 310 532	751- 156- 278 490	01-01 00 01-01 01 01-01 02 01-01 03 01-01 04		987 425 677 846 430	1325 550 764- 948- 418-
00 05 01 00 05 03 00 05 03 00 05 04 00 05 05	N	176 51 153 36 25	120- 60- 142- 21- 27	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		138 88 123 135	113- 42 118 95	01 04	10 01- 02- 03-	N	72 21 528 793 307	62- 7- 568 852 316	01 01- 10 01 01- 11 01 01- 12 01 01- 13	H	198 126 28 162	212- 129 172-	01-01 05 01-01 06 01-01 07 01-01 08 01-01 09	N	313 135 29 198 347	321 135 27 166 317
00 05 08 00 05 08		184 144 95 78	143 124 75- 79-	00 09- 05 00 09- 06 00 09- 07 00 09- 08	N N N	82 298 25 25 25 235	257- 257- 24- 21 245-	01 04	05- 06- 07- 08- 09-	N	446 344 79 305	371- 14- 267 65- 299-	01 02- 01 01 02- 03 01 02- 04 01 02- 05		341 195 119 332 84	317 195 111 309		'n	226	230- 141- 80-
00 06 01 00 06 03 00 06 03 00 06 04 00 06 05	N	34 62 51 25 98	35 30- 54 77	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N	253 42 113 14	249 62 91- 14-	01 04 01 04 01 04	11- 12- 13- 14-		360 156 150 160	331 150 158- 161-	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		193 387 118 509 129	140- 326- 78- 472 94	01-02 03 01-02 03 01-02 04 81-82 88		284 144 190	273- 152- 187-
CO 06 06 00 06 08 00 07 00	N	22 200 129 351	182- 118- 309	88 18= 82 10- 03 10- 05	N	138 34 34	24- 85- 327		001 01 02		524 116 72 193	457- 61 67- 177	01 02- 13 01 02- 14 01 03- 01	N N	123 17 77	123 10 39-	01 - 02 07 01 - 02 08 01 - 02 09 01 - 02 10 01 - 02 11	n	142 31 229 141 91	141 210- 125- 59-
00 07 02 00 07 03 00 07 04 00 07 05 00 07 05	N	94 24 89 108 230	63- 19 80 66-	10-07 10-07 00 10-08 00 10-09 00 10-10 00 10-10	222	23 22 106	112 4 11- 92-	01 05	05	N	142 75 210 145	193 135 77- 192- 103-	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		82 65 37 441 273	99 43 13- 384 219	01-03 00 01-03 01 01-03 02 01-03 03	N N	410 21 171	6- 468 38- 177
00 08 00 00 08 01 00 08 02 00 08 03	N	25 151 96	13- 107- 49- 58-	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N	16 88 96 14	77 88 5-	01 05 01 05 01 05 01 05	01- 02- 03- 04- 05-	N	269 361 23 605 222	273- 347- 49- 605	01 03- 08 01 03- 09 01 03- 10 01 03- 11 01 03- 12	N N N N	158 28 365 31 32 62	133 303- 34- 8	01-03 04 01-03 05 01-03 06 01-03 07 01-03 08	N	466 28 152 111 71	503 30 147- 96- 73-
00 09 00 00 09 00		124 69 148 91	89- 111- 71-	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N N	103 17 48 18 68	72- 1- 40- 37-	01 05 01 05 01 05	06- 07- 08- 09-		159 195 65 170 116	124- 159- 58- 153- 102	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N N	27 21 116 269	69- 245	01 - 03 10 01 - 03 10 01 - 03 11 01 - 04 00 01 - 04 00 01 - 04 01 01 01 - 04 01 01 01 - 04 01 01 01 - 04 01 01 01 01 01 01 01 01 01 01 01 01 01	N	229 27 48 363	230- 63 306
66 66 66 60 10 00	N N N	15 12	13- 1 ¹	00 11- 10 00 11- 10 00 11- 12		131	105 75 49- 47-	01 05 01 05 01 05	12- 13- 14- 15-		70 215 49 43	187- 200 57 72-	01 04- 03 01 04- 05 01 04- 05 01 04- 06 01 04- 07 01 04- 07		307 564 562 200	272 564- 586- 57 172	01-04 02 01-04 03 01-04 04 01-04 05 01-04 05 01-04 05	N	672 179 473 31 277	681 155- 493- 17 282
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		1104 62 290 233	900 1484 58- 256- 207-	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N N	11 62 70 10	42 47- 47-	01 06 01 06 01 06 01 06	00 01 02 03	N N	331 113 31 207 31	302 120- 194 14	01 04- 09 01 04- 10 01 04- 11 01 04- 12 01 04- 13	N	107 59 77 122 230 28	24- 50- 81- 206-	01 - 04 07 01 - 04 08 01 - 04 09 01 - 04 09 01 - 04 09 01 - 04 09		192	167- 74- 93 66
00 01- 06 00 01- 07 00 01- 08 00 01- 10		25 674 276 356	28 657- 257- 329 328	00 02 00 03 01 00 04 01 00 05 01 00 06		111 331 479 91 318	118 305 464- 105- 272	01 06 01 06 01 06 01 06	05 06 01- 02-		299 144 52 144 171	253- 106- 78 113 178-	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		210 465	82 40 204 399-	01-05 01 01-05 02 01-05 03 01-05 04 01-05 05	N	271 494 387 243	233- 463- 332- 208
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		123 27 61 492	140- 12- 85	00 08 00 10 1 00 11 00 11	N	30 117 200	449 41- 114- 18- 168- 134-	01 06 01 06 01 06 01 06	04-05-06-07-08-		559 488 38 346 65	2002- 925- 326	01 05- 05 01 05- 05 01 05- 06 01 05- 06 01 05- 08	N	108 216 817 377	18- 84 200- 822- 346-	01-05 06 01-05 07 01-05 08 01-05 09	N	143 29 202 28	127- 17- 200 40
00 02- 02 00 02- 03 00 02- 04 00 02- 05 00 02- 05		338 437 338 236 36	299 471- 337 160- 31	1 00 13 1 00 01- 1 00 02- 1 00 03-	N	17 98 1099 555 708	16- 114 1355 530 745-	01 06 01 06 01 06 01 06	09- 10- 11- 12- 13-	N N	31 159 244 31 56	133- 1334- 1224- 15-	01 05~ 09 01 05~ 10 01 05~ 11 01 05~ 12 01 05~ 13		405 218 173 260	360 198- 145 266	01 - 06 00 01 - 06 01 01 - 06 02 01 - 06 03 01 - 06 03	N N	520 344 31 186 32	519- 323- 19 144 1-
00 02- 07 00 02- 08 00 02- 09 00 02- 10 00 02- 11		163 160 303 89 104	158- 134- 276- 83 83	1 00 05- 1 00 06- 1 00 07- 1 00 08- 1 00 09-		473 348 109 84 55	466- 340 103 86- 70-		15- 81		101 102 105	97 114 83- 130	01 05- 14 01 05- 15 01 06- 01 01 06- 02		153 38 473	167- 38- 58- 436	01 = 06 0.5 01 = 06 0.6 01 = 0.5 0.7 01 = 0.6 0.5		159 132 75	47 125 112 77-
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		104 31 556	119 98 31- 780-	1 00 11 - 10 - 11 - 1 00 12 - 11 - 11 00 13 - 11 - 11 00 13 - 11 - 11	N	283 27 166	306 276 38- 202-	01 07	023	N	305 260 206 23 131	251 206- 174- 14 112	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	NN	27 27 164 38 196	7- 7 115 21 193-	01-07 02 01-07 02 01-07 03 01-07 03 01-07 04	N N	186 153 196 30 27	145 1.35 167 1-
00 03-03 00 03-04 00 03-05 00 03-06 00 03-07		124 440 289 117 252	103 346- 241 43- 208	1 01 01 1 01 02 1 01 03 1 01 04 1 01 05	N	115 31 713 21 394	62 47- 750- 43-	01 07 01 07 01 07	023-	N	434 146 418 481	400 141 406- 457-	01 06- 09 01 06- 10 01 06- 11 01 06- 12 01 06- 13	N	31 372 64 179	13- 13- 347 22- 177-	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N N	22 15 25 254	32 6- 222
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N	313 166 188 25 97	290 184- 157- 10- 70-	1 01 06 1 01 07 1 01 08 1 01 09		253 206 91 62	205 56- 193- 68- 42-	1 07 1 07 1 07	009	•	104 1125 262 136	87 78- 99 250 118	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		146 32 314 195	145 38- 277- 154-	01-08 02 01-08 03 01-08 04 01-08 05	N	30 184 138 75	141- 141- 115- 67
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N	22 25 806 478	8- 00 41 983 467- 00	1 01 11 1 01 01- 1 01 02- 1 01 03-	N	85 19 139 296 297	86 249- 149- 250- 336-		12- 13- 14- 15-	N	125 267 32 16	123- 278- 18- 21	01 07- 03 01 07- 04 01 07- 05 01 07- 05 01 07- 07		103 58 227 309	69 193 261 271	01 - 09 01 01 - 09 02 01 - 09 03 01 - 10 00		87 122 260 65	91- 216- 51-
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX		310 233 27 366	491- 272- 173-00 290-00	i 01 05- 1 01 06- 1 01 06- 1 01 08-	N	162 371 39 30	135- 366- 25 25	1 08	01 02 03 04	~	135 190 51 128	82- 153- 33- 102	01 07- 09 01 07- 10 01 07- 11 01 07- 12 01 07- 13	N	31 394 305 246 30	39- 320- 183 220-	DI- 10 01 DZ 00 00 DZ 00 01 DZ 00 CZ		791 386 122	*51- 768- 415 132-
88 84- 09 84- 10		585	556 00	1 01 10- 1 01 11- 1 01 12-	Ň	32 55 118	53 102	1 08 1 08	81 22 -	N	32 249	32- 185	01 07- 14 01 07- 15	N	55	40~ 29	00 03		642	667-

Tableau 2 (suite)

н	r			1050	1050	н в т		1050	10FC	н	K 1		1050	1050	нк	L		10F0	10FC	н	κι		10F0	10FC
	K 000000000000000000000000000000000000	L 05 067 08 09 10 11 12	N	10F0 286 52 97 62 171 88 166 22	10FC 230 27 80- 147- 138- 14-	H K L 02 06 05 02 06 06 02 06 06 02 06 07 02 06 07 02 06 07 02 06 10 02 06 10 02 06 11	N	10F0 28 105 124 271 30 116 126 75	10FC 429- 133 300 105- 105- 105- 105-		K L		10F0 111 124 89 406 245 393 465	10FC 79- 95 115- 83 410 231- 335- 444-	82 06 022 077 0022 077 0022 077	8 6 08 00 01 02	N N	10F0 128 68 210 210 198 240	10FC 110- 68 15- 189- 154 231	000000000000000000000000000000000000000	8007	N N	142 75 2606 243 2387	1554- 1554- 330- 2545- 2545- 2545-
000000000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000	01 03 05		588 599 394 598 394 103 180	546 617 416 3576- 276 156	02 06 13 02 06 14 02 06 15 02 07 01 02 07 01 02 07 03 02 07 03 02 07 04	N	282 103 57 30 192 175 57 89	304- 110- 84 30 146- 150- 41- 75		06 - 07 06 - 08 06 - 10 06 - 11 06 - 12 06 - 13 06 - 14		57 262 95 263 258 136 169	61 249 100- 63- 202 228 140- 160-	02-07 02-07 02-08 02-08 02-08 02-08 02-08 02-08 02-08 02-08 02-08	00100346	77 7 7	38 22 14 55 212 254 254	31 11 46 32- 179 231 108-	0330330	05 05 05 05 10- 05 112- 05 13- 05 05 14- 06 00	N	297 236 299 83 30 98 104 113	265 232 286- 89- 120- 87-
0000 00000	00 00 00 01 01	10- 11- 12- 13- 00 01 02 03	N	45 139 70 75 180 14 236 566	70 154 92 100 187 228- 606	02 07 01 02 07 02 02 07 03 02 07 03 02 07 04 02 07 05 02 07 05 02 07 05 02 07 05		332 168 314 98 258 152 770	318 183 38- 355 76 263- 126- 69		07-01 07-02 07-03 07-04 07-05 07-06 07-07 07-08		202 42 71 668 258 410 191 168	1952 64- 250- 2502- 4001- 113	02- 09 02- 09 02- 09 02- 09 02- 09 02- 09 02- 10	001007	N	29 136 112 129 124 98	19 90 78 115- 173- 64	000000000000000000000000000000000000000	06 01 06 03 06 03 06 05 06 01 06 00 06 00 06 00 06 00 06 00 06 00 06 00 06 00 06 00 06 00 00 06 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00	N N N	2347259 347259 45202 45202	218- 82- 11- 21- 495 392-
000000000000000000000000000000000000000	01	0567 067 009 101 121	222	131 243 30 30 88 171 117 318	118- 203- 10- 83- 143 136	02 07 10 02 07 11 02 07 11 02 07 12 02 07 14 02 08 00 02 08 01 02 08 01	N	111 119 28 131 81 29 28 63	132- 18- 133 78- 26 16- 56-		7 = 10 7 = 12 7 = 13 7 = 14 8 = 01 8 = 02 8 = 03 8 = 04	N	102 226 130 115 125 30 111 219	205- 1011 126 19- 220-	12-10 03 00 03 00 03 00 03 00 03 00	0 0 1 2 3 4 5 6	N	110 169 380 556 377 186 159 29	154- 223- 390- 549 385 155- 15-	000000000000000000000000000000000000000	06 04 06 05 06 06 06 09 06 10 06 11	N	175 64 202 233 118 231 272 32 229	150- 193- 243- 1222 262 232-
000000000000000000000000000000000000000	01001001001001	02 034 0656		534 465 256 157 150 143	608- 69- 455 248 20- 121 150- 123- 123-	02 08 03 02 08 04 02 08 02 02 08 02 02 08 02 02 08 04 02 08 04 02 08 04 02 08 04 02 08 04 02 08 04 02 08 07	N	70 75 139 63 129 215 30	77 51 28- 106- 33 119 250 30 34-		08-05 08-06 08-07 08-07 08-09 08-10 08-11 08-12 08-13	N	30 212 3225 325 552	22- 1620- 2655- 2657- 677- 61		089 101 112	N N	219 160 126 18 545 1043 172 83	185- 147- 147 143 455 1815	0303030030030030	06 14- 07 00 07 01 07 02 07 03 07 03 07 04 07 05 07 01-	N N	21 132 132 69 137 32 15 119	44 137- 99- 42- 141 39 19 82
00000	011000000000000000000000000000000000000	12	N	28 48 39 327 338 471 85 547	1/2- 50 36 336 397 523 68-	02 08 09 02 08 10 02 08 11 02 08 12 02 08 13 02 08 14 02 08 14 02 09 00		110 122 22 45 91	125- 1- 109 44 13 57 90- 7-		09- 01 09- 02 09- 03 09- 05 09- 06 09- 07 09- 08		43 155 169 3054 139 43	36- 129 1390- 2224- 1245 1245	00000000000000000000000000000000000000	05- 06- 09- 10- 112- 13-	N	338 139 257 113 128 35 76	300 162 39- 203- 68- 111 64- 71	000000000000000000000000000000000000000	07 02- 07 03- 07 04- 07 05- 07 05- 07 06- 07 08- 07 09-		48 2162 138 124 177 153 48	11- 189 164 147 136 50- 183- 145- 65
000000000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000	05 06 09 111	N	143 285 77 188 109 210 376	124- 252 10C- 161 1C6 14- 227- 362	02 09 02 02 09 01 02 09 03 02 09 03 02 09 04 02 09 04 02 09 05 02 09 07 02 09 07	~ ~	108 28 74 153 131 139 30 42	120 2- 55 182- 170 18 53-		09- 09 09- 10 09- 11 09- 12 09- 13 09- 14	N	180 165 38 61 92 12 105 27	164 151 23 91- 14- 102-		012745675	N	588 31445 1289 1445 1965 185	747 111- 243- 180- 200 136-	033000000000000000000000000000000000000	07 12- 07 13- 07 14- 08 00 08 01 08 02 08 03 08 01-	N N N N	29 25 19 113 99 92 18 202	87- 85 200-
000000000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000	03 04 056 009		347 265 131 169 137 45 185	307- 780- 228- 108- 152 129 268- 189-	02 09 10 02 09 11 02 09 12 02 09 12 02 09 13 02 10 00 02 10 01 02 10 03	- N	103 56 103 91 19 97 19 78 49	108 54 103- 96- 20- 139 25 72- 29	022022202222	10-04 10-05 10-05 10-07 10-07 10-07 10-07 10-11	N N	98 117 71 220 203 27 88 152	83 109 67- 216- 168 52- 165	000000000000000000000000000000000000000	000 111		160 39 96 117 741 383 383 383 383 383 383 383 383 383 38	173 38 117- 579- 3740- 278	0333333333	08 02- 08 03- 08 04- 08 04- 08 05- 08 06- 08 08- 08 09- 08 10-		47 186 137 68 160 430 430	51- 142 115- 51- 45 164 27- 83-
	0200303303303	13- 14: 00 01 02 03 04 05		153 81 472 257 253 353 49 297	161- 88 480 216 230- 340- 24 252	02 10 04 02 10 05 02 10 05 02 10 07 02 10 79 02 10 79 02 10 11 02 10 12	~ ~ ~	698 1627 625 726	103- 225- 85 845 845 845 845	02	10- 13 11- 02 11- 02 11- 03 11- 04 11- 05 11- 06 11- 97	N	14 22 92 32 177 118	17 47- 78 10- 153 85-		08- 09- 11- 12- 13-	n	443 152 1527 121 105 49	460 1844- 1954- 216- 1360	0000 000000	08 12 08 13 09 001 09 001 09 001		27 22 148 62 138	173 38 148 129 1236-
000000000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000	n	309 1299 81 415 186 2776 494	40- 73 47- 57- 497- 316 308- 500-	02 11 03 02 11 04 02 11 05 02 11 05 02 11 05 02 11 07 02 11 08 02 11 17	27 2	12 169 199 130 27 68	1- 22 139 11- 186- 140- 32 122	020202	11- 09 11- 10 11- 11 12- 05 12- 06 12- 08	~ ~ ~ ~	12 16 16 12 15 111 56	25- 61 15 42- 18 103 58	X C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	000000000000000000000000000000000000000	N N	253 129 784 185 155	549= 301- 115- 83 148 151 76-	000000000000000000000000000000000000000	09 05 09 05 09 007 09 007 09 009 11 09 112-	N N N	166 76 130 158 63 21	134- 104- 106- 129 164- 83- 6
000000000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000	06- 07- 107- 112- 13-	N N N	325 229 122 30 200 219	294- 212 107 18- 206_ 152-	022 01- 02 022 01- 02		11256 979 3464 1442 145	1257- 942- 1027- 318 100 100 12-	02	01 001 001 001 001 001 000 000 000 000		368 3657 28475 8475 4254 215 215 215	4357- 36858 2757- 2457 111-		100000000000000000000000000000000000000	N	22 321 1348 145 1378 4451 451	8 343 313- 101- 360- 4452 362	0333333333333	10 01- 10 02- 10 03- 10 04- 10 06- 10 08-	N N	12 153 48 35 25 112	48 67 105- 26- 14- 100-
000000000000000000000000000000000000000	44444444	00123450678	N N	222 347 83 414 119 146 29 108	256- 222- 343- 417 85 113- 66-	02 01- 11 02 01- 12 02 01- 13 02 02- 01 02 02- 02 02 02- 02 02 02- 04 02 02- 04	N	112 152 18 545 175 484 873 1010	97- 131- 28- 622 181 447 976- 1061-	000000000000000000000000000000000000000	01 10 01 11 01 12 01 13 02 01 02 02 02 03	~	169 22 105 594 89 35 47	33- 191 25 155- 663- 94- 62- 590-		10- 112- 13- 14- 00 01 02	N N	151 118 63 27 61 23 377 307	119 106- 51 34 78- 33- 277-	033000000000000000000000000000000000000	10 10- 10 12- 11 06- 01- 01 01- 02 01- 03		299 138 44 34 105 309 207	111 161 66 78- 246- 177-
000000000000000000000000000000000000000	44444444444	CC1	N N	77 22 159 20 200 380 200	57- 21- 162- 692 117- 361- 168-	02 02- 00 02 02- 00 02 02- 00 02 02- 11 02 02- 11 02 02- 11 02 02- 11 02 02- 11 02 02- 11 02 02- 11		117 567 144 196 153 56 207	111- 587 35 106 221 144 218- 218- 116	000000000000000000000000000000000000000	02000000000000000000000000000000000000	'n	531 155 3139 63 1961 7151	578- 169 335- 175 115- 107-		01000000000000000000000000000000000000	2222	107944295 33295444 15444	382 32- 19- 32 148- 22- 29-	000000000000000000000000000000000000000	01-05 01-06 01-07 01-08 01-10 01-11 01-12		257 159 1422 2500 13980 1880 79	245 133 126- 178 273- 193- 199- 189- 70
0000000 000	1444444 1000000 000	10	7	199 43 177 81 30 237 272	37- 174 31- 38 164 80 42- 194- 252-	02 03- 0 02 03- 0		400 217 5456 327 1456 1456 1456	301 132 4409 286- 122 87- 87-			N 14	1622 6 229 20 2 3 2 8 3 7 8 9 2 9 2 9 2 9 2 9 2 9 2 9 2 9 2 9 2 9	483- 590- 176 166 3129- 96-		C0567417 C0567417 C0567417 C0567417 C056747 C056777 C056777 C057777 C057777 C0577777777777777777		47 108 1040 2937 264 118 49	17 116 82 48 291- 242 106 44-	000000000000000000000000000000000000000	02- 01 02- 02 02- 03 02- 04 02- 05 02- 06 02- 07 02- 08	N	278 426 633 166 204 148 309 190	279 477- 649- 173 189 63- 171- 173
000000000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000	COCO5678	22	25C 238 256 219 119 18 368 388	231 223 195- 198 19- 244- 73-	02 03- 1 02 03- 1 02 03- 1 02 03- 1 02 04- 0 02 04- 0 02 04- 0		192 61 117 116 237 257 136 253	183 129- 85 219 219 2152 229	000000000000000000000000000000000000000	013 10 13 11 13 11 14 01 04 02 04 02 04 05	r N	118 18 324 205 274 237 30	102- 308- 279 246 257 256	03 044 03 044 03 044 03 044 03 044 03 044 044 03 044	14- 001 01 03 04 05 06	N	34 126 575 142 239 124 79	369- 162 612 143 242- 110-	03303	02- 10 02- 11 02- 12 02- 13 03- 01 03- 02 03- 03 03- 04	N	34 44 65 19 521 407 233 493	0 51- 70- 23 625 434 193 496-
000000000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000	045 066 089	22	560 500 56 71 300 199 43	613- 613- 284 80- 41- 186- 51-	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N	192 27 169 119 30 45 144 57	189 20- 145- 97- 5- 109- 53 52	02	04 06 04 08 04 08 04 10 05 00 05 01 05 02	N	323 6425 228 1269 1269	323- 584 20 769 43	03 044 033 044 033 044 033 044 033 044 033 044 033 044	0091	N N	124 113 183 284 299 274 428	129- 119- 189- 261- 2614 270	00333333030	03- 05 03- 07 03- 07 03- 09 03- 10 03- 12 03- 13	N N	534 969 289 262 238 32 124 113	203- 304- 304- 2048- 2248- 1122- 98-
000000000000000000000000000000000000000	055 055 066 066 066	13 145- 0012034	N N	28 122 66 370 372 105	30 146 76 358 337- 65-	02 05-0 02 05-0 02 05-0 02 05-0 02 05-0 002 05-0 002 05-0 002 05-0 002 05-0		340 32 284 159 672 151 111	340 27 256- 396- 120- 686 141 71 75	000000000000000000000000000000000000000	05 03 05 04 055 055 057 055 057 09 05 09 06 00	N	29 533 168 132 68 70 280	16- 515- 153 116 79- 33	03 04 03 04 03 04 03 04 03 04 03 04 03 04	C7- 09- 10- 112- 13- 14	22	246 78 151 146 32 41 83	247 59- 118- 158- 15- 33- 84		$\begin{array}{c} 04- & 01\\ 04- & 02\\ 04- & 03\\ 04- & 05\\ 04- & 05\\ 04- & 06\\ 04- & 08\\ 04- & 09\end{array}$	N	243 1122 3669 1369 1369 1326 346	199- 1945- 1150 2660- 122 322
022022	06 06 06 06	05 067 021	N	155 16 296 219 305	138 20- 300- 230- 289	02 05-1 02 05-1 02 05-1		102	128- 76-	022-022-	06 02 06 03 06 04 06 05	N	199 330 30 231	168- 323- 218	03 0 03 0 03 0	01 02 03 04	N	209 300 240 34	190 284- 217- 54	03	04- 10 04- 11 04- 12 04- 13	N	138 65 142 23	155- 81 145 13-

Tableau 2 (suite)

										· · · ·														
H K 83 83-	L 83	N	10F0	10FC 191- 14-	н к 83= 88	L 89 02		10F0	10FC	н 84	к L 83 83		10F0 137	10FC	н к 84 88=	L 88	10	F0	10FC	н 85	к 1 38 8	,	10F0	10FC 178
03 05- 03 05- 03 05-	04 05 06 07 08		84 39 162 76 79	38 38- 190 73 80	03- 06 03- 06 03- 06 03- 06	03 04 06 07		110 153 215 155	135- 188- 188-	04 04 04	05 01-		277 103 426	256 64 460-	04 06- 04 06- 04 06-		N -	51 22 79	53- 13 100	05		567	151 245 82 103	114- 239- 41- 100
03 05- 03 05- 03 05- 03 05-	09	N	132 34 65 75	137 13- 124- 99- 149	03-06	08 00 01		247 130	242- 120	04 04 04 04	05 06- 05 07- 05 08-		116 137 137 247	88 106 140- 72-	04 07- 04 07- 04 07- 04 07-	02	1	95594	48- 106- 35 111-	00000			30 19 166	214 230 230
03 05-	01		-36 571 115	76 612 113-	03- 07 03- 07 03- 07	04		245 141 152 121	211- 99- 149 128	04 04 04	05 11- 05 12- 05 13-	N	183 103 95 14	192 117- 124- 11	04 07- 04 07- 04 07- 04 07-	07 08 09 10	1 N 2	422 822 27	142- 142- 78 226 23-	0005		5- 5-	457 173 253	157 98 527- 153- 218
03 06- 03 06- 03 06-	04		207 113 118 47	198- 106 68 35-	03- 08 03- 08 03- 08			172 82 169	37- 116 86- 138-	04 04 04	06 00 06 01 06 02	72	173 172 27	190- 124- 34 13-	04 07- 04 07- 04 07-	11 12 13 01	•	74 83 31 28	55- 53- 22- 25	00000	00 07 00 08 00 09 00 10		126 32 31 59 36	140 28 42 102
03 06-	- 08 - 09 - 10 - 11 - 12	N	198 323 155 65 29	184 344 156 63- 27-	03- 08 03- 08 03- 08 03- 09	03	N	172 18 103	172	04 04 04	06 01- 06 01- 06 02-	N N	21 75 41 28 90	11- 65 56- 28 92	04 08- 04 08- 04 08- 04 08-	02 03 04 05	312	36 42 05 70	318 113 189- 52-	05 0		2 D	121 168	152- 190-
03 06- 03 06- 03 07- 03 07-		N	126 18 190 332	128- 160- 130	03- 09 03- 09 03- 09 03- 09	01 02 03 04	N	57 35 29 8	20- 41 34 43-	04 04 04 04	06 04- 06 05- 06 06- 06 07-		236 84 262 152	232 84- 238- 116-	04 08- 04 08- 04 08- 04 08-	07 1 08 09 1	2	28	17- 210- 5- 158	0550			110 43 204 111	103- 60 223 102
03 07- 03 07- 03 07- 03 07- 03 07-	- 03	N N	439 32 354 32	445 29- 348- 26-	03- 10 03- 10 03- 10	00 01 02	222	23 19 8	17 11- 29	04 04 04	06 09- 06 10- 06 11-		108 69 135 75	89- 61 134 82	04 08- 04 08-		1 2	18 12 37	15- 720-	00000		- -	131 131 118 175	37- 115- 114 181
03 07- 03 07- 03 07- 03 07-	- 08 - 09 - 10 - 11		155 193 118 101	112- 144- 150 133	04 00 04 00 04 00	023		205 188 163	208 178- 168- 60-	04 04 04	06 14- 07 00 07 01		52 129	91- 119 26	04 09- 04 09- 04 09- 04 09-	03	2	91 33 88 23	128- 58 244 100 103-	005000			155 155 290 218	121 127- 281- 209-
03 07- 03 07- 03 08-			61 34	86- 83- 177-	04 00 04 00 04 00	06 07 08		270 192 109	273- 192- 64	04 04 04	07 03 07 04 07 01-		37 54 225 84	26- 62 210- 84-	04 09- 04 09- 04 09- 04 09-	08 09 10 11		23 77 05 21	134 123 150- 92- 113	00000	$ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		138 43 38 56	41- 87 32 33- 68
03 08- 03 08- 03 08- 03 08- 03 08-	03		329 294 232	72- 350 298 189-	04 00 04 00 04 00	11 01- 02-		82 200 848 37	71- 199- 593- 31	04 04 04	07 04- 07 05- 07 06-	N	70 109 28 146	28- 43- 24 152	04 10- 04 10- 04 10- 04 10-	12 01 02 03	1	88 64 02 32	100 25- 92- 37-	05 005	2 00		228 66 112 119	232 92 96-
03 08- 03 08- 03 08- 03 08-	08 09 10 11	N N N N	34 34 160 29	19 49- 179- 0-	04 00 04 00 04 00 04 00	04		326 227 81 307 451	378 195- 84 301 406	04 04 04	07 08- 07 09- 07 10- 07 11- 07 12-	N	113 68 176 23 112	128 71- 195- 1- 117	04 10- 04 10- 04 10- 04 10-	04 05 06 1 07 08	N	88 77 23 58 96	90- 64- 31 85	05500	2 04	5 5 7	266 205 88 159	269 188 113- 156-
03 08- 03 09- 03 09-			90 55 44 89	100 102-	04 00 04 00 04 00 04 00 04 00	09- 10- 11- 12- 13-	22	41 164 62 19	172- 43 28	04 04 04	07 13- 08 00 08 01 08 01-	N	17 21 79 102	31 34 70-	04 10- 04 10- 04 10-	09 10 11		92 90 72	73 77- 90-	05 005	2 01	-	298 182 75 224	360- 187- 45 248
03 09 03 09 03 09 03 09 03 09	- 03 - 04 - 05 - 06 - 07	N	210 34 48 175 144	155- 2- 60- 142 113	04 01 04 01 04 01 04 01	00 01 02		153 28	37- 169- 10-	04 04 04	08 02- 08 03- 08 04- 08 04-	N	62 145 65 94	19 146- 65- 75	04 11- 04 11- 04 11- 04 11-	03 04 05 06	•	96 17 37	96- 10 46- 48-	05500	07		182 69 119 245	160- 50 108- 237-
03 09- 03 09- 03 09- 03 09- 03 09-	- 08 - 09 - 10 - 11		79 44 42 165	66 30 42- 167-	04 01 04 01 04 01 04 01	04		270 286 70 183	288- 316- 36 184	04 04 04	08 07- 08 08- 08 09- 08 10-	N	153 27 198 .96	157- 199	04 11- 04 11- 04- 01	09 09	6	55 71 22	42- 101 558-	05 0	2 11		57 85 56	61 78 56
03 09- 03 10- 03 10- 03 10-		N	18 119 152	19 102 128	04 01 04 01 04 01	09 10 11 01-	222	23 19 218	23- 236	04 04 .04		N	12	115- 12 .42-	04- 01 04- 01 04- 01 04- 01	02		40 89 85 52	565- 490 199 207- 19-	000000	001200		28 74 177 256 196	33 55- 153 249 191-
03 10- 03 10- 03 10- 03 10- 03 10-	- 04	N	115 30 149 133	121- 61- 120 115-	04 01 04 01 04 01	03		183 297 149 57	198- 260- 141- 29	04 04 04	09 03- 09 04- 09 05-		151 59 141 115	129 157- 102-	$04 - 01 \\ 04 - 01 \\ 04 - 01 \\ 04 - 01 \\ 04 - 01$	06 07 08 09 10	11	75 84 30 99	147 167 104- 73-	05 005 005	3 06) N	249 38 66 12 230	240- 36- 71 215
03 10 03 10 83 18	- 09 - 10 - 11	N	160	93 157 120-	04 01 04 01 84 81	05- 09- 10-	N N	284 284 143	321- 21- 290 120	04 04 84	09 07- 09 08- 09 09-	N	70 22 119 143	56 125- 156	04-01	11	,	55 50 10	52 39	05 0 05 0 05 0	3 02 3 03 3 04	-	52 391 249 371	413- 247- 386
03 11- 03 11- 03 11- 03 11-	01	72	14 19 184 112	42- 24 191 97	04 01 04 02 04 02	15- 01	N	17 121 239	57- 4- 164- 232-	04 04 04	10 04- 10 05- 10 06-	N	104 112 32	130-	04- 02 04- 02 04- 02 04- 02	0203	2	67 43 76 90 39	418 290 272- 100- 245-	005 005	3 08		306 186 270 31	246- 220 261 28-
03 11 03 11 03 11	- 06	N	128	144- 24- 59 61-	004 002 004 00 004 00	034506		185 223 38 207 173	167- 202- 26 183 164	04	10 07- 10 08- 10 09- 01- 01	22	58 16 14 304	64- 31- 379-	04- 02 04- 02 04- 02 04- 02	06 1 07 1 08 09 1		27 28 59 25 35	39- 57- 169- 24- 153	05 0			124	125-
83- 81	- 10 89	N	112	17-	00000000000000000000000000000000000000	07 08 09 10 01-	N N	83 24 190 11 125	81 191- 29- 175	04 04 04	01 - 02 01 - 03 01 - 04 01 - 05 01 - 06	N	554 19 58 304	676 101 5- 313	04- 02 04- 03 04- 03		3	63 72 45 35	66 432 434 138-	0000000	000000		144 152 276 163	134 118- 267- 155- 64
03- 01 03- 01 03- 01	034		303 239 243	276-215	044 002 044 002 044 002	03- 04- 05-		124 297 74 176 237	99 296 104- 168- 176-	04 04 04	$ \begin{array}{c} 01 - 07 \\ 01 - 08 \\ 01 - 09 \\ 01 - 10 \\ 01 - 11 \\ \end{array} $		129 294 142 172 78	102- 351- 148- 179 99	04-03 04-03 04-03 04-03	03 04 05 06 1	1 2 1 2	85 26 54 28 02	210- 237- 35 17 175-	000000	44444	-	43 138 122 106	43 30 136 139 82-
03- 01 03- 01 03- 01 03- 01	07 08 09		425 320 115 132	432- 304- 115 141	04 02 04 02 04 02 04 02	07- 08- 09- 10- 11-	N	2:00 180 70 27	16- 206- 179- 83	04 04 04	$ \begin{array}{cccc} 2 - 12 \\ 2 - 01 \\ 2 - 02 \\ 0 - 03 \\ 0 -$		51 399 101 224	72- 430- 116 243-	04- 03 04- 03 04- 03	08 09 10	ł	90 30 49	223 147 78- 101-	05 00	4 06	-	488 131 345 45 133	501- 128 324 68 137-
			549 233	51- 44 752 224	04 02 04 02 04 03 04 03	12- 13 01	2 2	23 19 162 249	10- 12 167- 241	04	02-05 02-05 02-06 02-07		81 162 263 333 255	128 276 290	04- 04 04- 04 04- 04 04- 04 04- 04	00 01 02 03	1	50 13 48 78 38	162 496- 81- 54	05 00	4 10 4 11 4 12 4 13		109 136 24 108	126 146 34 134-
03- 02 03- 02 03- 02	023		317 84 162 472 478	91- 203- 470- 497-	04 03 04 03 04 03	00000	N	215 38 57 115 28	227 24 42 106	04 04 04	02- 09 02- 10 02- 11	N	95 216 23 59	134- 246- 19 90	04- 04 04- 04 04- 04 04- 04	05 06 07 08 !	, ¹	29 44 80 24	114- 177 202 3-	05 005 00	5 00 5 01 5 02 5 03		138 144 135 96 62	91- 111- 120- 87- 74
	08 09 10 11	N	351 152 151	359 155 162-	04 03 04 03 04 03 04 03	07 08 01-	N	175 135 433 198	157-	04 04 04 04	03- 02 03- 03 03- 04 03- 05	N	16 144 90 41 327	118- 71- 17	04- 04 04- 05 04- 05 04- 05		3	30 06 96	26~ 320- 127	050000000000000000000000000000000000000	5 05 5 02 5 03		72 103 78 116 246	77 89- 34 109 251
03 - 02 03 - 03 03 - 03 03 - 03	00 01 02		32 391 75	20- 400- 52	04 03 04 03 04 03 04 03	03-04-05-06-0		459 180 105 253 176	447 176 108 229 180	04 04 04 04	03-06 03-07 03-08 03-09 03-10	N N	246 286 288	276 337	04- 05 04- 05 04- 05 04- 05 04- 05	3 05 06 07	ł	16232827	135- 126 21 53	000000000000000000000000000000000000000	5 05 08	- N	31 392 218 45 44	23 437- 218- 55 38
03- 03 03- 03 03- 03 03- 03	03 04 05 06 07		113 341 113 430 211	121- 347- 68 427 210	04 03 04 03 04 03 04 03	08 - 09 - 10 - 11 -		38 324 310 62	31- 305- 256- 62	04	03- 11 03- 12 03- 13	N	151 84 11	135- 80- 15-	04- 05 04- 05 04- 06		, î ,	51 11 75	131- 19- 176	05 0	5 10 5 11 5 12 5 13	- - N	144 56 24 37	108 55- 33 56
03- 03 03- 03 03- 03 03- 03	08 09 10 11	N N	48 30 27 47	64- 33 52-	04 03 04 03 04 04 04 04	13- 14- 00	N N	21 12 421 105	13 429-	04 04 04 04	04- 03 04- 04 04- 05		257 41 124 84 277	266 31- 90- 63-	04- 06 04- 06 04- 06 04- 06	02 03 M	, , ,	3985573	34 39- 37-	05 000	6 00 6 01 6 02 6 03 6 04		133 130 92 104 109	117 99- 66- 100 128
03- 04 03- 04 03- 04 03- 04 03- 04	00 01 02 03 04		152 272 282 111 331	140- 286 289- 73- 342	04 04 04 04 04 04 04 04	02 03 04 05		104 57 133	53- 120 103-	04 04 04	04-07 04-08 04-09	N	421 57 207 105	384- 11- 201	04-06		Z	57 82	43- 12- 269	05 00	6 01 6 02 6 03 6 04	- N	31 168 64 32	36- 158- 71- 24
03- 04 03- 04 03- 04 03- 04	05 06 07 08	N N	346 34 173 63 27	333 36 159 72-	044444 044444	08-		91 109	-23- 92 337 80-	04 04 04		222	210 210	28- 181-	04- 07 04- 07 04- 07 04- 07	23	í	33	103- 5 42 38	05 005 00	6 06 6 07 6 08		111 56 31 30	107 80- 23 35-
03- 04 03- 05 03- 05 03- 05		N	39 27 ,71	48- 32- 60	04 04 04 04 04 04	05	N	269 196 113	270	044	05-07		191 215 198 173	171 200- 173-	04- 08 04- 08 04- 08		3	1	•2- 328- 13 58	05 0 05 0	6 11 6 12 6 13	-	88 75 22	102- 39 45
03- 05 03- 05 03- 05	045 045 007		162 145 110 146	107 1117 140-	000000 00000 00000	109- 110- 112-		452 176 211 102	149- 121-	04 04 04		2	113 22 17	122 19 30-	04- 08 04- 09	20 20 20		33	49- 12 50-		7 012	=	53 111 74 163	121 121 123
03- 05 03- 05	08 08	N	25 91	23-	04 04	14- 00	N N	21 14 90 39	29	0044	06- 02 06- 03 06- 04		102 51 65	330- 79- 90- 21 31	04- 09 04- 10			3	27- 63 62	0000000	7 005	- N	43 44 180 30	80- 33- 27 184 12-
					04 05	63		41 79	67 33-	84	6- 89		54 144	133	U4- 10 (1		2	60	ŏ5 0	7 08 7 09 7 10	Ξ	111 121 122	83- 116 114

.

	1050	1050	HKL	10F0	10FC	н	κL		10F0	10FC	нкі		10F0	10FC	н	ĸ	L	10F0	10FC
83 87 12- 05 08 001- 05 08 001- 05 08 001-	N 23 N 23 115 N 24	124- 52 91	05 08- 05 05 08- 06 05 08- 07 05 08- 09 05 08- 09 05 08- 10 05 08- 11	150 1159 119 129 N 21 N 21	164- 134- 90- 55 118 23-	05- 0 05- 0 05- 0	09 00 09 01 09 02 10 00	N N	86 94 16 11	85- 96- 21- 42-	06 05 00 06 05 02 06 05 03 06 05 04 06 05 04 06 05 04 06 05 03	N	96 165 39 139 126 126 136	69- 150- 52 155 35 94 59 123-	006666	07- 0 07- 0 07- 0	12	75 41 175 105	72- 39- 161- 102-
05 08 06- 05 08 06- 05 08 08- 05 08 08- 05 08 10- 05 08 11-	N 25 N 25 N 24 N 31	111- 167- 46 106 39- 30 60	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	176 94 96 215 N 28 130	149 105 61- 14- 218 36 131- 127-	06 00 06 00 06 00 06 00 06 00	00 00 00 01 00 02 00 04 00 05 00 06	N	65 32 69 177 69 23 47 131	62- 20- 181- 42- 6- 47 157	06 05 06- 06 05 06- 06 05 07- 06 05 08- 06 05 10- 06 05 11- 06 05 12-	N	233 1090 197 898 311	15- 223 113 177- 163- 35- 19-	0600606	07- 0 07- 0 07- 0 07- 0 07- 1	06 07 08 09 N	273 103 192 68 18 28	207 107 144- 46- 11- 53
05 09 03- 05 09 04- 05 09 05- 05 09 06- 05 09 07- 05 09 08- 05 09 09-	N 14 112 92 N 19 156 50 30	22 93 76 14- 161- 51- 36-	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N 15 N 15 N 70 N 32 79	65 78 6 86 29 39 54-	06 00 06 00 00 06 00 00 06 00 00 00 00 00 00 00 00000000	00 089	N N	18 104 102 124 129 129	39- 129 105 246- 81-	06 06 00 06 06 01 06 06 02 06 06 02- 06 06 03- 06 06 03- 06 06 04-	N	18 168 45 143 83 166 118	18- 160 64 124- 62 141 119-	0666666666666	08- 0 08- 0	01 02 N 03 N 04 05 06 07 N	103 22 131 150 138 138	54 39- 116- 144- 25 119 36
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N 14 265 242 270 297 297 92 84	162- 288- 2678- 290- 2964 74	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N 23 86 133 30 121 N 12	26 123 20- 132- 31-	066 066 066 066 066 066 066	00 08- 00 09- 00 10- 00 11- 01 00 01 01	77 7	137 19 15 17 164 198	20- 132 22- 26- 177- 185-	06 06 05- 06 06 06- 06 06 07- 06 06 08- 06 06 10- 06 06 11-	N	175 139 165 21 68 36 50	161- 112 164 38- 53~ 22- 32	066066	08-009-0009-0009-0009-0009-0009-0009-00	10 N	48 90 115 34 116	14- 29- 22- 97 102 37 113-
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	614 34 108 104 276 N 2482	64- 15 97 1364- 3044- 481	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	286 324 298 286 410 105 1449	391- 381- 338- 265 373- 142- 179	06 06 06 06 06 06 06 06	01 03 01 04 01 05 01 06 01 07 01 08 01 01- 01 02-	N	131 265 108 44 75 15 35 75	130 289 47- 73- 37- 62-1	06 07 00 06 07 01- 06 07 02- 06 07 03- 06 07 04- 06 07 05- 06 07 06- 06 07 08-	N N	11 163 82 66 19 156 121	10 150 16 67- 48 137- 3- 140	06 06 06 06	09- 0 09- 0 10- 0 10- 0	07 N 08 H 04 05	17 15 142 110 79	120 119 74~
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	245 226 152 61 57	210 218- 164- 70 65 82- 118-	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	52 122 143 150 204 323	68 121- 149- 144- 206- 107- 369	06 06 06 06 06 06 06	01 03- 01 04- 01 05- 01 06- 01 07- 01 08- 01 08- 01 10- 01 11-	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	95 251 230 95 78 34 56 21 17	202 240 100- 28 57- 13 14	06 07 09- 06 07 10- 06 08 03- 06 08 04- 06 08 05- 06 08 06- 06 08 07-	N N	29 29 64 62 14 15 57	88 31 56 49 29 20- 68-	000000000000000000000000000000000000000		12 13 15 15 16 17 16 18	57 178 264 257 157 149	159 159 2350- 189 1472- 144-
05 03- 04 05 03- 05 05 03- 06 05 03- 06 05 03- 07 05 03- 08 05 03- 10	N 277 N 277 N 105 153 64 99	279- 234- 35 127 62 78- 57-	83- 82 85 05- 02 06 05- 02 07 05- 02 09 05- 02 10	N 31 N 31 103 109 55 22	249- 21- 109- 120- 25	06 06 06 06 06 06	01 12- 02 00 02 01 02 03 02 04 02 05 02 05	N	17 168 276 206 207 115	42 143- 10 246 194 216- 112-	06 08 09- 06 01- 01 06 01- 02 06 01- 03 06 01- 03 06 01- 05 06 01- 06	N	82 19 199 16 192 173 177 23	235 37- 149- 161- 162	00 000000000000000000000000000000000000	01 000000000000000000000000000000000000		17 83 78 28 303 169 258	30 95 70- 15- 314- 141- 260
05 03- 11 05 04- 01 05 04- 02 05 04- 03 05 04- 05 05 04- 05 05 04- 06	N 24 N 24 111 373 N 366 N 307	52 117 63 383- 354-	$\begin{array}{c} 05-03 & 00\\ 05-03 & 02\\ 05-03 & 03\\ 05-03 & 03\\ 05-03 & 04\\ 05-03 & 05\\ 05-03 & 06\\ 05-03 & 06\\ 05-03 & 07\\$	81 1264 2849 N 300 177 142 N 31	93- 119 335 240 13- 135- 142- 27-	06 06 06 06 06 06 06	02 07 02 01- 02 02- 02 03- 02 04- 02 05- 02 06- 02 07-		28 119 97 180 384 88 390 86	24 107- 81 162- 323- 352 55	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		65 36 47 133 76 621 59	66- 46 60 134- 54 705 54	000000000000000000000000000000000000000	022 00 022 00 02 00 03 00	26 27 28 19 19 10	200 1457 23 109	65- 169- 125- 38 13 128 140
05 04 - 08 05 04 - 10 05 04 - 10 05 04 - 11 05 04 - 12 05 04 - 12 05 05 - 01 05 05 05 - 01 05 05 05 - 01 05 05 05 - 01 05 05 05 - 01 05 05 05 - 01 05 05 05 - 01 05 05 05 - 01 05 05 05 - 01 05 05 05 - 01 05 05 05 - 01 05 05 05 - 01 05 05 05 - 01 05 05 05 - 01 05 05 05 05 - 01 05 05 05 - 01 05 05 05 - 01 05 05 05 05 - 01 05 05 05 05 05 - 01 05 05 05 05 05 05 05 05 05 05 05 05 05	N 32 83 50 68 271 N 271	167 59 79 16- 75- 272	05-03 09 05-03 10 05-04 00 05-04 01 05-04 02 05-04 02 05-04 03 05-04 05-04 03 05-04 03 05-04 03 05-04 03 05-04 03 05-04 03 05-04 03 05-04 03 05-04 03 05-04 05-05-04 05-05-05 05-05-05 05-05-05 05-05-05-05-05-05-05-05-05-05-05-05-05-0	103 62 71 285 227 N 28 291 281	103 52 70 346 246 21 330-	06 06 06 06 06	02 08- 02 09- 02 10- 02 11- 02 12- 03 00 03 01	N N	48 57 21 18 78 139 169	17 48- 37- 65- 101- 132 140	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		408 23 164 22 19 15	430- 47- 164 21- 44- 23	066666666666666666666666666666666666666	000000000000000000000000000000000000000	53 N 54 55 56 57 N 18 99	105 204 105 28 21	97- 24 198- 88- 85- 17 40- 2
05 05- 03 05 05- 04 05 05- 05 05- 05 05- 07 05 05- 07 05 05- 08 05 05- 09 05 05- 10	N 27 383 212 262 2150 150 83 N 28	12- 366 174 241- 135 74	05 - 04 05 05 05 - 04 06 05 05 - 04 06 05 - 04 07 05 - 04 08 05 - 05 00 05 00 05 - 05 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00	N 139 N 28 103 79 41 344	161 103 77 38 354-	06 06 06 06 06 06 06	03 02 03 03 03 04 03 05 03 05 03 05 03 02 03 04 05 02 03 04 05 02 03 05 04 05 02 03 05 05 02 03 05 05 05 05 05 05 05 05 05 05 05 05 05 0	N N	109 244 31 19 41 82 30 21	89- 243- 36- 58- 66 20- 18- 18-	06 03- 02 06 03- 03 06 03- 04 06 03- 05 06 03- 06 06 03- 07 06 03- 09 06 03- 10	N N	338 307 202 433 143 144 22 108	367- 303- 167 127- 127- 31	000000000000000000000000000000000000000	44444444	001 022 N 045 N 056 N	70 86 22 133 23 81	66 123 143 53- 114-
83 85- 12 05 06- 01 05 06- 03 05 06- 04 05 06- 04 05 06- 05	129 132 289 860 115 205	136 148- 303 160- 110 234	05 - 05 02 05 - 05 04 05 - 05 05 05 - 05 07 05 - 05 08 05 - 05 08	N 28 61 70 204	200- 3- 89 73- 14- 52 58 160-	06 06 06 06 06 06 06 06	03 05- 03 06- 03 07- 03 08- 03 09- 03 10- 03 11- 03 12-	N	305 196 145 265 81 21 47 14	260- 158- 124 213 52 53 29	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N	104 19 90 270 61 83 76	102- 12 69- 265- 50- 49 56	06	05 005 005 005 005	00 01 N 02 N 04 05	61 23 136 191 102 143	103 31- 26 147- 210- 82 123
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N 226 N 111 N 224 91 97	215- 24- 97 11 99- 76- 101-	05 - 06 01 05 - 06 02 05 - 06 03 05 - 06 05 05 - 06 05 05 - 06 07 05 - 06 07	N 32 N 31 N 27 68 39	134- 10- 51 15- 61 40-	06 066 066 066 066 066 066 066	04 00 04 02 04 02 04 03 04 05 04 05 04 02 04 02 -	N	58 99 200 48 37 14 111 63	38 73- 179- 26- 59 106	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N	57 17 136 222 169	30- 41- 286 116 11- 147-	06	05 0 06 0 06 0 06 0 06 0	07 01 N 02 N 03 N 04	111 63 157 22 144 125	114 58- 27 150- 20- 96 89
05 07- 03 05 07- 04 05 07- 05 05 07- 05 05 07- 07 05 07- 08 05 07- 09 05 07- 10	117 56 85 64 175 157 130	92- 61- 40- 146 80 125- 109-	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	110 128 39 72 51	106 132 72- 57-	06 06 06 06 06	04 č3- 04 05- 84 895 04 08-		122 110 117 117	101 101 188- 188-	06 05- 06 06 05- 07 06 05- 08 06 05- 10 06 05- 10 06 05- 11 06 06- 01	N N	63 23 61 129 58 12 76	45 12- 29 131 63 37 41-	000000000000000000000000000000000000000	07 0 07 0 07 0 07 0 07 0 07 0	00 N 01 N 02 N 03 04 05 N	23 22 124 50	22- 52- 38- 109 58 31-
$\begin{array}{c} 0.5 & 0.7 - 12 \\ 0.5 & 0.8 - 0.1 \\ 0.5 & 0.8 - 0.2 \\ 0.5 & 0.8 - 0.3 \\ 0.5 & 0.8 - 0.4 \end{array}$	N 18 N 31 N 31 N 32 N 32 N 32 N 32 N 32 N 32 N 32 N 32	20- 23- 43 15- 84 62	05-08 01 05-08 02 05-08 03 05-08 03	192 70 102 82 58	112- 78- 53	06 06 06 06	04 09- 04 10- 04 11- 04 12-	N	56 173 58 14	177 177 53- 12-	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	22	223 290 76 191 41 71 21 17	216 273 73- 198- 17 101 7- 3	06- 06- 06- 06-	08 (08 (08 (09 (09 (00 N 01 N 02 N 03 N	19 18 94 10 14	41 30- 87 4- 7-

le calcul certaines réflexions d'indices faibles atténuées par l'extinction. Le diagramme résultant à montré des régions positives plus ou moins bien définies – d'une hauteur de 0,3 à 0,5 e.Å⁻³ suivant les pics – correspondant aux quatre atomes d'hydrogène du groupe phényle et aux deux atomes d'hydrogène de l'hétérocycle. Dans le voisinage des trois carbones méthyliques C(11), C(12) et C(19), nous avons constaté la présence de sites positifs assez dispersés et ne permettant qu'une localisation incertaine des atomes d'hydrogène; une telle distribution doit probablement être attribuée au facteur de température élevé de ces carbones 'terminaux'. Il est apparu également quelques pics positifs supplémentaires, croisés avec des pics négatifs, au voisinage de la position occupée par les atomes de fer et de soufre; ce fait peut s'expliquer par une vibration anisotropique de ces atomes ou une légère erreur sur la valeur du coefficient thermique. La hauteur des pics n'excédait pas une valeur positive de 0,7 e.Å⁻³ et une valeur négative de 0,8 e.Å⁻³.

Description et discussion de la structure

Les principales distances interatomiques et les principaux angles de valence sont rassemblés dans les Figs. 2 et 3 respectivement. Les longueurs des liaisons C-C du noyau benzénique, des liaisons Fe-C (carbonyle) et des liaisons C-O se répartissent respectivement autour des valeurs moyennes 1,39, 1,75 et 1,18 Å. La dispersion des valeurs observées dans ces trois ensembles conduit à une déviation standard σ de l'ordre de 0,02 Å dans chacun des cas; cette valeur présente un bon accord avec les écarts-type individuels rapportés dans le Tableau 3 pour les distances considérées. Cet accord se retrouve si l'on compare la valeur de σ calculée pour les angles du noyau benzénique (Tableau 4) à la déviation standard déduite de la dispersion des valeurs angulaires autour de leur valeur moyenne (120°): dans les deux cas, le σ observé est de l'ordre de 1°.

Les Figs. 4, 5 et 6 représentent des projections du complexe suivant les axes a, b et c respectivement; la première de ces projections a porté sur la totalité de la maille cristalline. L'édifice moléculaire mis en évidence au cours de notre travail s'accorde avec les données chimiques et spectroscopiques et révèle une insertion de l'azote du groupement N-SO₂-C₆H₄-CH₃ dans

l'hétérocycle du complexe $Fe_2(CO)_6(COCH_3)_2(C_2H_2)$. Cette insertion s'opère après rupture d'une liaison σ Fe-C (cycle); de nombreuses réactions avaient déjà mis en évidence le caractère particulièrement labile de ce type de liaison (Braye, Hoogzand, Hübel, Krüerke, Merényi & Weiss, 1961).

Outre qu'elle donne naissance à une structure totalement asymétrique, l'addition du groupement $NSO_2C_6H_4CH_3$ a aussi pour conséquence d'engendrer un défaut de coplanéité dans l'hétérocycle résultant. D'une façon approximative, les six éléments de cet hétérocycle et les atomes des groupes méthoxy se disposent dans deux plans contenant, le premier, les atomes Fe(1), C(10), O(7), C(11), C(9) et C(8), et le second, les atomes C(10), C(8), C(7), O(8), C(12) et N. Par rapport à un plan contenant les atomes C(8), C(9)

Tableau 3. Distances intramoléculaires inférieures à 3,25 Å

Ecarts-type en millièmes d'Å. M(1) = milieu C(8)-C(9); M(2) = milieu C(9)-C(10); M(3) = milieu C(7)-C(8).

Fe(1)-Fe(2)	$2,636 \pm 0,0$	002	Fe(2) - O(5)	$2,923 \pm 0,$	011
Fe(1) - C(1)	1,739±	10	Fe(2) - O(6)	$2,911 \pm$	11
Fe(1) - C(2)	$1,706 \pm$	12	Fe(1) - C(5)	$2,804 \pm$	11
Fe(1) - C(3)	$1,823 \pm$	13	Fe(1) - O(7)	2,842 ±	07
Fe(1) - N	$2,043 \pm$	10	Fe(1) - C(7)	2,907 ±	12
Fe(1) - C(10)	$1,909 \pm$	10	Fe(1) - C(8)	3,188 ±	13
Fe(2) - C(4)	1,755 +	13	Fe(1) - C(9)	$2,991 \pm$	11
Fe(2) - C(5)	$1,732 \pm$	12	Fe(1) - O(9)	3,238 ±	09
Fe(2) - C(6)	$1,747 \pm$	12	Fe(2) - O(7)	3,137 ±	06
Fe(2) - C(8)	$2,116 \pm$	13	Fe(2) - C(2)	3,113 ±	11
Fe(2) - C(9)	$2,077 \pm$	10	C(1) - C(2)	2,466 ±	15
Fe(2) - C(10)	$2,138 \pm$	08	C(1) - C(3)	2,776 ±	15
Fe(2) - M(1)	1,968 ±	12	C(2) - C(3)	2,489 <u>+</u>	18
Fe(2) - M(2)	$1,976 \pm$	11	C(4) - C(5)	2,674 ±	17
C(1) - O(1)	1,173 ±	14	C(4) - C(6)	2,544 ±	18
C(2) - O(2)	$1,215 \pm$	16	C(5) - C(6)	2,597 ±	18
C(3) - O(3)	$1,156 \pm$	17	O(7) - C(2)	2,755±	13
C(4) - O(4)	1,149 ±	17	O(7)O(2)	3,246 ±	12
C(5) - O(5)	$1,197 \pm$	16	O(7) - C(1)	3,061 ±	14
C(6)-O(6)	1,165±	16	O(7)C(4)	2,946 ±	11
N - C(7)	1,346 ±	14	O(7)C(9)	2,419±	14
C(7)O(8)	1,323 ±	14	C(11)-C(9)	2,733 ±	18
O(8)—C(12)	$1,527 \pm$	19	C(11) - C(10)	2,421 ±	17
C(7) - C(8)	$1,414 \pm$	16	O(8)—N	2,251 ±	12
C(8) - C(9)	1,447 ±	16	O(8)C(8)	2,389 ±	15
C(9)—C(10)	1,469 <u>+</u>	16	O(8)—S	2,742 <u>+</u>	08
C(10)–O(7)	1,371 ±	13	O(8)—O(10)	2,851 ±	13
O(7) - C(11)	1,437±	16	O(8) - C(13)	2,910±	12
NS	1,661 ±	09	O(8) - C(14)	3,158 ±	16
SO(9)	1,441 <u>+</u>	09	C(12) - C(7)	2,462±	21
S——O(10)	1,430±	10	C(12) - C(8)	$2,814 \pm$	22
S—————————————————————————————————————	1,732±	11	SC(3)	3,193 ±	14
C(13) - C(14)	1,389±	19	SC(7)	$2,597 \pm$	11
C(14) - C(15)	1,401 ±	23	SC(14)	2,727 ±	16
C(15)-C(16)	$1,403 \pm$	22	S - C(18)	$2,682 \pm$	13
C(16)-C(17)	$1,344 \pm$	24	O(9) - C(1)	$2,750 \pm$	15
C(17) - C(18)	$1,396 \pm$	21	O(9) - O(1)	$3,119 \pm$	14
C(18) - C(13)	$1,377 \pm$	15	O(9) - C(3)	3,066 ±	10
C(16) - C(19)	$1,514 \pm$	26	O(9) - N	$2,465 \pm$	13
-			O(9) - C(13)	$2,338 \pm$	15
En outre:		00	O(9) - C(18)	$2,994 \pm$	10
Fe(2) = N	$3,230 \pm$	09	O(10) - N	$2,30/\pm$	13
Fe(2) = C(7)	$2,870 \pm$	11	O(10) - C(7)	$3,100\pm$	14
Fe(2) - M(3)	$2,421 \pm$	12	O(10) - C(13)	$2,393 \pm 2,047 \pm 2,077 \pm 1,077 \pm 1,07$	14
Fe(1) = O(1)	$2,909 \pm$	10	O(10) - O(14) O(10) - O(15)	2,94/±	10
Fe(1) = O(2)	2,920±	11	C(19) - C(13)	$2,320 \pm$	24
Fe(1) = O(3)	$2,978 \pm$	11	C(19) - C(17)	2,505±	21
re(2)-0(4)	2,903±	11			

et C(10), nous avons calculé des écarts s'élevant à 0,06, 0,21 et 0,09 Å pour les atomes O(7), C(11) et Fe(1) respectivement; de même les atomes C(12), C(8) et C(10) présentent vis-à-vis du plan déterminé par O(8), C(7) et N, des écarts respectifs de 0,13, 0,03 et 0,13 Å (la distance de l'atome de soufre à ce dernier plan s'élève à 0,34 Å, celle de l'atome de fer Fe(1) à 0,80 Å). Les deux plans ainsi définis forment un angle dièdre d'environ 155°.

L'entourage de l'atome de fer Fe(1) peut être approximativement décrit comme un octaèdre dont cinq des sommets sont occupés par trois carbones des groupes carbonyle, par l'atome d'azote et par le carbone C(10); on peut aussi assimiler cet entourage à une pyramide à base carrée. Le sixième site octaédrique est occupé par l'atome de carbone C(5) du carbonyle C(5)O(5); la déviation de 8° par rapport à la linéarité que présente l'angle Fe(2)-C(5)-O(5), paraît significative $(3\sigma=3^\circ \text{ pour les angles Fe-C-O)$ et nous amène à admettre une interaction – évidemment très faible, au vu d'une distance Fe(1)...C(5) de 2,80 Å – entre ces deux atomes (Degrève, Meunier-Piret, Van Meerssche & Piret, 1967).

L'atome de fer Fe(2) se greffe sur l'hétérocycle par l'intermédiaire d'une liaison métal-métal et d'interactions du type π entre le métal et le système C(8)-C(9)-C(10) 'donneur de trois électrons'. L'atome métallique Fe(2) est en outre porteur de trois groupes carbonyle. L'axe ternaire de cet ensemble s'oriente perpendiculairement au plan des atomes de carbone C(8), C(9) et C(10). Les distances de liaison μ Fe(2)-C(8), Fe(2)-C(9) et Fe(2)-C(10) présentent une valeur moyenne de 2,11 Å.

Les distances interatomiques Fe-C correspondant à cette liaison délocalisée sont assez variables et les écarts de 0,06 et 0,04 Å observés entre la plus petite de ces distances et les deux autres sont probablement significatifs ($3\sigma = 0,03$ Å). Par contre, les distances de Fe(2) aux points milieux des liaisons C(8)-C(9) et C(9)-C(10) sont semblables et valent respectivement 1,97 et 1,98 Å. Le polyèdre de coordination de Fe(2) peut ainsi être assimilé à un octaèdre déformé: trois des sommets sont occupés par les carbones des groupes carbonyle, tandis que l'atome de fer Fe(1) et les points milieux des liaisons C(8)-C(9) et C(9)-C(10) occupent les trois autres sites.

La distance Fe-Fe est de 2,636 Å. Elle s'inscrit logiquement dans un Tableau (voir Meunier-Piret, Piret & Van Meerssche, 1965) qui met en évidence l'influence sur les distances intermétalliques du nombre

Tableau 4. Angles de valence avec écarts-type (en degrés)

C(1)—Fe(1)–C(2)	91.4 + 0.6	Fe(1) - N C(7)	116.6 + 0.8
C(1) - Fe(1) - C(3)	$102,3 \pm 0,6$	Fe(1)-N-S	$123,0\pm0,5$
C(2) - Fe(1) - C(3)	$89,6\pm0,6$	Fe(1) - C(10) - C(9)	$124,1\pm0,8$
NFe(1) - C(1)	$95,0\pm0,5$	Fe(1) - C(10) - O(7)	$119,2\pm0,8$
N $Fe(1)-C(2)$	$173,6\pm0,4$	Fe(2) - C(4) - O(4)	$176,9 \pm 1,0$
N Fe(1) - C(3)	$87,9 \pm 0,5$	Fe(2) - C(5) - O(5)	$172,1\pm 1,1$
C(10)-Fe(1)-C(1)	$94,2 \pm 0,5$	Fe(2) - C(6) - O(6)	$175,5 \pm 1,1$
C(10)-Fe(1)-C(2)	$89,3 \pm 0,5$	Fe(2)-C(10)-C(9)	$67,4 \pm 0,5$
C(10)-Fe(1)-C(3)	$163,5 \pm 0,5$	Fe(2) - C(10) - O(7)	$125,3 \pm 0,7$
C(10) - Fe(1) - N	$91,4 \pm 0,5$	Fe(2)-C(9)-C(10)	$71,9 \pm 0,6$
Fe(2) - Fe(1) - C(1)	$147,4 \pm 0,4$	Fe(2)-C(9)-C(8)	$71,3 \pm 0,6$
Fe(2) - Fe(1) - C(2)	$88,9 \pm 0,4$	Fe(2)-C(8)-C(9)	$68,4 \pm 0,7$
Fe(2) - Fe(1) - C(3)	$159,7 \pm 0,4$	Fe(2)-C(8)-C(7)	$107,1 \pm 0,9$
Fe(2)-Fe(1)-N	86,3 <u>+</u> 0,3	Fe(1) - C(10) - Fe(2)	81,1 ± 0,3
Fe(2) - Fe(1) - C(10)	$53,3 \pm 0,3$	N - C(7) - C(8)	$123,5 \pm 1,1$
C(4) - Fe(2) - C(5)	$100,1 \pm 0,6$	NC(7)O(8)	$115,0 \pm 1,0$
C(4) - Fe(2) - C(6)	93,1 ± 0,6	C(7) - O(8) - C(12)	$119,3 \pm 1,0$
C(5) - Fe(2) - C(6)	$96,5 \pm 0,6$	O(8) - C(7) - C(8)	$121,5 \pm 1,1$
C(9) - Fe(2) - C(10)	$40,8 \pm 0,4$	C(7) - C(8) - C(9)	124,8 ± 1,1
C(8) - Fe(2) - C(9)	$40,4 \pm 0,5$	C(8) - C(9) - C(10)	$116,0 \pm 1,0$
C(8) - Fe(2) - C(4)	$146,2 \pm 0,5$	C(9)—C(10)–O(7)	116,8 <u>+</u> 0,9
C(8) - Fe(2) - C(5)	$113,4 \pm 0,6$	C(10)-O(7)C(11)	119,1±1,0
C(8) - Fe(2) - C(6)	$87,6 \pm 0,5$	C(7)—N-—-S	$119,1 \pm 0,8$
C(8) - Fe(2) - C(10)	$71,1 \pm 0,5$	N——S———O(9)	$105,0 \pm 0,5$
C(9) - Fe(2) - C(4)	$107,2 \pm 0,5$	N - S - O(10)	$112,1 \pm 0,5$
C(9) - Fe(2) - C(5)	$145,5 \pm 0,5$	N S C(13)	$106,2 \pm 0,5$
C(9) - Fe(2) - C(6)	$102,5 \pm 0,5$	O(9)SO(10)	$116,0 \pm 0,6$
C(10)-Fe(2)-C(4)	$87,7 \pm 0,5$	O(9) - S - C(13)	$107,0 \pm 0,5$
C(10)-Fe(2)-C(5)	$122,2 \pm 0,5$	O(10)-SC(13)	$109,9 \pm 0,6$
C(10)-Fe(2)-C(6)	$140,5 \pm 0,5$	S - C(13) - C(14)	$121,4 \pm 0,9$
Fe(1) - Fe(2) - C(4)	$100,6 \pm 0,4$	S C(13) - C(18)	$118,8 \pm 1,0$
Fe(1) - Fe(2) - C(5)	$76,8 \pm 0,4$	C(13)-C(14)-C(15)	$119,9 \pm 1,2$
Fe(1) - Fe(2) - C(6)	$165,6 \pm 0,4$	C(14)-C(15)-C(16)	$120,3 \pm 1,6$
Fe(1) - Fe(2) - C(8)	$83,5 \pm 0,3$	C(15)-C(16)-C(17)	$117,8 \pm 1,6$
Fe(1) - Fe(2) - C(9)	$77,8 \pm 0,3$	C(15)-C(16)-C(19)	$119,9 \pm 1,6$
Fe(1) - Fe(2) - C(10)	$45,7 \pm 0,3$	C(19)-C(16)-C(17)	$122,3 \pm 1,4$
Fe(1) - C(1) - O(1)	$173,6 \pm 1,2$	C(16)-C(17)-C(18)	$123,5 \pm 1,3$
Fe(1) - C(2) - O(2)	$177,1 \pm 0,9$	C(17)-C(18)-C(13)	$118,8 \pm 1,3$
Fe(1)-C(3)-O(3)	$175,4 \pm 1,4$	C(18)-C(13)-C(14)	$119,7 \pm 1,2$

et de la nature des ponts entre atomes métalliques. Entre les atomes de fer existe un pont à un atome de carbone: C(10). Le seul autre dérivé dimétal-carbonyle ne comportant qu'un pont à un atome de carbone montre une distance Fe-Fe de 2,64 Å (Mills & Redhouse, 1966).

Les distances moyennes Fe-C (carbonyle) et C-O de 1,75 et 1,18 Å, respectivement, sont en bon accord avec les distances similaires que présentent les autres complexes dérivés du fer-carbonyle. Si l'on excepte la valeur de 172°, les angles Fe-C-O présentent des écarts par rapport à la linéarité compris dans un domaine de 3 à 6°; bien que de telles déviations soient couramment observées dans les études structurales relatives aux dérivés des métaux-carbonyle, nous noterons cependant que les angles de 174° pour Fe(1)-C(1)-O(1) et 175° pour Fe(1)-C(3)-O(3) pourraient résulter de répulsions stériques entre le groupement SO₂ et les carbonyles C(1)O(1) et C(3)O(3) (voir Tableau 3).

Les angles valentiels des atomes d'azote et de carbone de l'hétérocycle sont en faveur d'une hybridation du type sp^2 . Les distances C-C présentent deux types distincts de valeur. La distance de liaison C(7)-C(8) de 1,41 Å reste très semblable à la valeur moyenne de 1,42 Å observée dans les molécules Fe₂(CO)₆(COH)₂ (CH₃. C₂. CH₃) (Hock & Mills, 1961) et Fe₂(CO)₆ (C₆H₅. C₂H)₃ (King, 1962). Cette valeur de 1,42 Å est aussi la distance moyenne que l'on trouve dans la littérature pour les cyclopentadiényles insérés dans des dérivés de métaux-carbonyle (Meunier-Piret, Piret & Van Meerssche, 1965).

Par contre, les distances C(8)-C(9) et C(9)-C(10)présentent des valeurs de 1,45 et 1,47 Å, respectivement, très proches des distances de liaison simple entre carbones trigonaux (1,48 Å). Dans les composés ferrocarbonylés mentionnés au paragraphe précédent, la liaison μ s'établit entre un atome de fer et un système de quatre ou cinq atomes de carbone. Dans le complexe que nous décrivons, par contre, l'effet 'electrocapteur' de l'atome métallique s'exerce sur un système de trois atomes de carbone seulement. Cette différence de configuration entraîne, ainsi que semble le traduire l'allongement des distances de liaison C(8)-C(9) et C(9)-C(10), un transfert de charge relativement plus intense au niveau des liaisons C-C envisagées.

La liaison covalente σ Fe(1)–C(10) présente une distance de 1,91 Å, la plus courte observée à ce jour pour ce type de liaison. Nous avons constaté d'autre part que, dans chacune des molécules Fe₂(CO)₆-(C₂H₂)₃-isomère rouge (Meunier-Piret, Piret & Van Meerssche, 1965) et Fe₂(CO)₆(C₆H₅.C₂H)₃ (King, 1962), il existe une liaison σ entre un atome de fer et un atome de carbone dont les quatre électrons de valence sont impliqués dans des liaisons à doublet électronique localisé.

Les longueurs de ces deux liaisons σ Fe-C présentent des valeurs très semblables $(2,12\pm0,015 \text{ et } 2,10\pm0,010 \text{ Å}, \text{ respectivement})$. A partir de leur moyenne, nous proposons pour l'atome de fer – par soustraction de la valeur 0,77 Å relative au rayon covalent d'un carbone tétragonal – un rayon de liaison covalente simple de l'ordre de 1,34 Å. Il apparaît d'un autre côté que



Fig. 2. Longueurs de liaison du composé $Fe_2(CO)_6[CH_3 C_6H_4-SO_2-N=C(OCH_3)-CH=CH-C(OCH_3)].$





les liaisons σ Fe-C où l'atome de carbone (à hybridation trigonale) intervient dans une liaison μ avec un second atome de fer, présentent des distances assez variables, mais inférieures le plus souvent à 2,08 Å: $1,95 \pm 0,01$ Å (moyenne) pour Fe₂(CO)₆(COH)₂(CH₃). C_2 . CH₃) (Hock & Mills, 1961); 1,97 ± 0,01 Å (movenne) pour $Fe_2(CO)_6(C_6H_5, C_2, C_6H_5)$ (Degrève, Meunier-Piret, Van Meerssche & Piret, 1967); 1,99 ± 0,03 Å (movenne) pour $Fe_2(CO)_6(C_2H_2)_3$ -isomère orange (Piret, Meunier-Piret & Van Meerssche, 1965); 2,01 et 2,09 $(\pm 0.01 \text{ Å})$ pour Fe₂(CO)₆(C₆H₅, C₂H)₃ (King, 1962); $2,05 \pm 0,015$ Å (moyenne) pour Fe₃(CO)₈(C₆H₅.C₂. C_6H_5)₂-isomère noir (Dodge & Schomaker, 1965): $1,91 \pm 0,01$ Å pour ce travail. Un tel raccourcissement de la longueur de liaison nous semble un argument en faveur de l'existence d'une fraction de liaison π Fe-C formée à partir d'orbitales d occupées de l'atome de fer et de l'orbitale 2p du carbone, partiellement libérée par suite de la formation d'une liaison μ .

La distance observée pour la liaison σ Fe(1)–N (2,04 Å) est égale à la valeur calculée à partir du rayon de liaison simple de l'azote (0,70 Å) et du rayon covalent de l'atome métallique, tel que nous l'avons défini précédemment (1,34 Å).

La distance de liaison C(7)-N (1,35 Å) est proche de celle que l'on trouve dans les hétérocycles du pyrrole (1,38 Å) et de la pyridine (1,34 Å) (*Tables of Interatomic Distances, Supplement*, 1965), tous deux à 'caractère aromatique' prononcé.

Il est par ailleurs significatif que, d'une part, l'angle valentiel de l'atome d'oxygène (C-O-C) présente dans

les groupements méthoxy une valeur de 119° (hybridation du type sp²) et que, d'autre part, les distances C(10)-O(7) et C(7)-O(8) sont semblables aux distances C-OH trouvées dans les composés phénoliques : 1.35 Å dans la résorcine, 1,36 Å dans la phloroglucine, de même que dans l'acide salicyclique: 1,36 Å (Tables of Interatomic Distances, Supplement, 1965). Pour les éthersoxydes, par contre, dont l'angle C-O-C correspond à une hybridation tétraédrique de l'oxygène [111,5° pour $(CH_3)_2O$, 108° pour $(C_2H_5)_2O$], les distances C-O sont caractéristiques d'une longueur de liaison simple: 1,42 et 1,43 Å pour les éthers diméthylique et diéthylique respectivement (Tables of Interatomic Distances, Supplement, 1965). La délocalisation partielle d'électrons de paires libres de l'oxygène vers le carbone de l'hétérocycle s'accorde avec la conception suivant laquelle les liaisons π formées entre l'atome de fer Fe(2) et le groupement allylique substitué exercent un effet attracteur sur les électrons de ce système.

La valeur observée pour la liaison $O(7)-C(11)H_3$ (1,44 Å) ne révèle pas d'effet sensible au niveau de cette liaison. Par contre, la distance $O(8)-C(12)H_3$ est supérieure de 0,10 Å à la longueur de liaison simple. Cet allongement significatif va de pair avec un caractère de double liaison assez prononcé pour le lien C(7)-O(8). On peut sans doute voir dans ce fait une conséquence de l'effet inductif fortement attracteur d'électrons du système NSO₂, lequel s'ajoute à l'effet de même sens dû aux liaisons π .

Les données stéréochimiques que présente l'entourage de l'atome de soufre sont comparables à celles





provenant de molécules de formule générale SO_2X_2 (Sands, 1963). La configuration observée est tétraédrique par suite de l'hybridation en sp^3 des orbitales du soufre. Les courtes distances de liaison S–O (moyenne: 1,435 Å) sont révélatrices d'un mode de liaison π faisant intervenir les orbitales 3*d* du soufre. La déviation des angles de valence par rapport à l'angle tétraédrique de 109,47° a d'ailleurs été attribuée également à l'intervention de ces orbitales *d*. Les distances que l'on peut prévoir pour les liaisons simples N–S et S–C(13) sont respectivement de 1,74 et 1,78 Å. Les écarts observés semblent de nouveau traduire un caractère partiel de double liaison, acquis par l'intermédiaire des orbitales 3*d* du soufre et 2*p* du carbone et de l'azote.

Tableau 5. Distances intermoléculaires inférieuresà 3,56 Å

Les chiffres romains se rapportent aux molécules considérées. Le chiffre I désigne la molécule de référence (coordonnées x, y, z, Tableau 1).

Les coordonnées relatives aux autres molécules sont:

pour II III	1+x, 1-x, 1-x	y, -y, -y	z - z	pour VI VII	1	-x, -x,	1 - y, - y, - y,	1-z -z
IV	-x, 1	-y, -	- <i>z</i>	VII	[1	-x	-y	-z
v	x, 1	+ y,	z				• •	
O(3)I····O	C(4)II	3,22		O(9)I · ·	··с	(11)	VI	3,55
$O(3)I \cdots O(3)$	D(4)II	3,15		C(18)I	· · · 0)(7)V	I	3,35
$O(3)I \cdots O(3)$	C(6)II	3,19		O(4)I · ·	$\cdot \cdot \mathbf{C}$	(4)V	II	3,21
$O(3)I \cdots O(3)$	D(6)II	3,19		O(4)I · ·	· · · 0)(4)V	11	3,36
O(9)I · · · · O	C(9)II	3,39		O(4)I · ·	$\cdot \cdot \mathbf{C}$	(6)V	II	3,15
$O(9)I \cdots O(9)I$	C(11)II	3,33		O(4)I··	$\cdot \cdot 0$)(6)V	II	3,19
$O(10)I \cdots O(10)I$	D(6)II	3,33		$C(4)I \cdot \cdot$	$\cdot \cdot C$	(4)V	II	3,45
$C(12)I \cdots C$	D(5)III	3,35		C(5)I · ·	$\cdot \cdot \mathbf{O}$)(4)V	II	3,47
$C(12)I \cdots C$	D(6)IV	3,02		O(5)I··	$\cdot \cdot C$	(2)V	III	3,45
$C(12)I \cdots C$	D(2)V	3,52		O(5)I··	· · 0)(2)V	III	3,16
$C(19)I\cdots C$	D(1)V	3,48		$O(5)I \cdot \cdot$	$\cdot \cdot \mathbf{C}$:(3)V	III	3,45
$O(1)I \cdots O(1)$	D(7)VI	3,27		O(5)I··	· · 0)(3)V	III	3.13
$O(1)I \cdots O(1)$	C(11)VI	3,42		C(5)Î · ·	٠٠Ō)(3)V	III	3,52

Le noyau benzénique se présente comme un hexagone régulier dans les limites de la précision expérimentale et la coplanéité observée dans l'ensemble $S-C_6H_4-CH_3$ est assez remarquable: par rapport à un plan passant par les points milieux des liaisons C(13)-C(14), C(15)-C(16) et C(17)-C(18), nous observons des écarts tous inférieurs à 0,01 Å pour les atomes C(13) à C(18) et des écarts de 0,05 et 0,14 Å pour les atomes C(19) et S respectivement. La distance $C(16)-C(19)H_3$ (1,51 Å) est celle que l'on obtient en prenant la somme des rayons de liaison covalente simple d'un carbone tétraédrique et d'un carbone trigonal.

Dans le Tableau 5 se trouvent rapportées les distances intermoléculaires inférieures à 3,56 Å. On constate que la cohésion cristalline est assurée essentiellement par des contacts $O \cdots O$, $O \cdots C$ (carbonyle) et $O \cdots C$ (méthyle), auxquels correspondent des liaisons



Fig. 5. Projection d'une molécule suivant b.



Fig. 6. Projection d'une molécule suivant c.

peu énergétiques du type van der Waals. Ces interactions ont été schématisées dans la Fig. 7. Certaines distances entre les groupes méthyle et les atomes d'oxygène voisins, telles que:

$O(9)I \cdots C(11)II$	3,33 Å
$O(1)I \cdots C(11)VI$	3,42
$O(9)I \cdots C(11)VI$	3,55
$C(12)I \cdots O(5)III$	3,35
$C(12)I \cdots O(6)IV$	3,02
$C(12)I \cdots O(2)V$	3,52
$C(19)I \cdots O(1)V$	3,48

sont proches du contact van der Waals (3,40 Å) (Pauling, 1960) et laissent supposer de faibles interactions d'hydrogène ($C-H^{\delta_+}\cdots O^{\delta_-}$). La polarisation positive des hydrogènes méthyliques est due, soit à la délocalisation partielle d'électrons de paires libres de l'oxygène dans les groupements méthoxy, soit à l'hyperconjugaison dans le groupement *p*-tolyle. Une interaction semblable existe probablement au niveau des contacts O(9)I···C(9)II (3,39 Å) et C(18)I···O(7)VI (3,35).

Les éléments de symétrie de la maille cristalline reproduisent le noyau benzénique de la molécule suivant deux colonnes orientées parallèlement à l'axe *a*. Les distances du cycle de la molécule de référence (coordonnées *x*, *y*, *z*) aux cycles supérieur (coordonnées 2-x, 2-y, 1-z) et inférieur (coordonnées 1-x, 2-y,1-z) valent respectivement 4,11 et 3,80 Å. Cette dernière distance est proche de celle observée entre les plans moléculaires d'hydrocarbures aromatiques tels que le naphtalène, l'anthracène et le pyrène (3,5 à 3,7 Å) (Robertson, 1953). Les interactions entre noyaux benzéniques superposés sont donc également du type van der Waals.

Nous tenons à remercier les Drs W. Hübel, E. H. Braye et G. S. King qui ont soumis ce projet de recherche à notre attention, nous ont accordé de fructueuses discussions et ont collaboré à l'affinement de la structure. Nous remercions également le Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale et Collective pour le soutien financier accordé au laboratoire et l'I.R.S.I.A. pour le mandat accordé à l'un d'entre nous.

Références

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). Acta Cryst. 8, 478.
- BRAYE, E. H., HOOGZAND, C., HÜBEL, W., KRÜERKE, U., MERÉNYI, R. & WEISS, E. (1961). Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds. Sixth Int. Conf. on Coord. Chem. (Detroit). p. 190. N.Y.: Macmillan.
- BRAYE, E. H. & HÜBEL, W. (1967). J. Organometal. Chem. 9, 370.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis, p.45. Oxford: Pergamon Press.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1959). International Tables for X-ray Crystallography. Vol. II, p. 330. Birmingham: Kynoch Press.



Fig. 7. Distances intermoléculaires inférieures à 3,56 Å (voir Tableau 5).

CRUICKSHANK, D. W. J. & ROBERTSON, A. P. (1953). Acta Cryst. 6, 698.

- DEGRÈVE, Y., MEUNIER-PIRET, J., MEERSSCHE, M. VAN & PIRET, P. (1967). Acta Cryst. 23, 119.
- DODGE, R. P. & SCHOMAKER, V. (1965). J. Organometal. Chem. 3, 274.
- HELM, D. VAN DER & PATTERSON, A. L. (1962). Programs ICR 1, 4, 6. Institute for Cancer Research, Philadelphia.
- HOCK, A. A. & MILLS, O. S. (1961). Acta Cryst. 14, 139. HOWELLS, E. R., PHILIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). Acta
- Cryst. 3, 210. International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JAMES, R. W. (1958). The Optical Principles of the Diffraction of X-rays, p. 608. London: Bell.

KING, G. S. D. (1962). Acta Cryst. 15, 243.

KING, G. S. D. (1963). 1620 Least Squares Refinement Program ERA 302. Union Carbide European Research Associates, Bruxelles 18.

- MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1963). Acta Cryst. 16, 731. MEUNIER-PIRET, J., PIRET, P. & MEERSSCHE, M. VAN (1965).
- Acta Cryst. 19, 85. MILLS, O. S. & REDHOUSE, A. D. (1966). Chem. Comm. p. 444.
- PARRISH, W. (1960). Acta Cryst. 13, 838.
- PAULING, L. (1960). The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PIRET, P., MEUNIER-PIRET, J. & MEERSSCHE, M. VAN (1965). Acta Cryst. 19, 78.
- ROBERTSON, J. M. (1953). Organic Crystals and Molecules. Ithaca: Cornell Univ. Press.

SANDS, D. E. (1963). Z. Kristallogr. 119, 245.

- Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement 1956–1959 (1965). London: The Chemical Society.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). Acta Cryst. 10, 303.
- WILSON, A. J. C. (1942). Nature, Lond. 150, 151.

Acta Cryst. (1969). B25, 532

The Crystal Structure of N-Acetyl-N'-phenylselenourea

BY M. PEREZ-RODRIGUEZ AND LÓPEZ-CASTRO

División de Ciencias Matemáticas, Médicas y de la Naturaleza, C.S.I.C. Departamento de Optica, Universidad de Sevilla, Spain

(Received 5 March 1968)

The crystal structure of *N*-acetyl-*N'*-phenylselenourea, C₆H₅.NH.CSe.NH.CO.CH₃, was determined by single-crystal methods. The monoclinic unit cell is, $a=10\cdot22$, $b=22\cdot42$, $c=9\cdot33$ Å, $\beta=113\cdot40$, Z=8, space group $P2_1/c$. The structure was determined by three-dimensional Patterson and Fourier syntheses from visual inspection of intensity data made with Cu K\alpha radiation. Isotropic and anisotropic refinement was carried out by differential syntheses, as far as is reasonable with the existing data. The final *R* value is 0·116. Each molecule consists of three planar parts, the SeC(NH)₂ group, the acetyl group and the phenyl group.

Introduction

The crystal structure of N-acetyl-N'-phenylselenourea,

 $NH.CO.CH_3$

Se=C', was determined as part of a
$$NH.C_6H_5$$

study of selenourea and some N-substituted selenoureas. The principal aim of the investigation was to obtain information about the carbon double bond.

Work was first begun on selenourea and the location of the selenium atoms was under way when Dr C. Calvo, Canada, informed us of his investigation of this compound, which was almost complete. Attention was therefore turned to other compounds such as N-phenyl-N'-benzoylselenourea (Perez-Rodriguez & Cubero, 1963; Hope, 1965) and N-acetyl-N'-phenylselenourea.

Experimental

The crystals of N-acetyl-N'-phenylselenourea were supplied by Dr Pino, University of Seville. They were prepared according to the procedure given by Douglas (1928). Yellow prismatic crystals were obtained after recrystallization from alcoholic solution.

The unit-cell dimensions were measured from oscillation and Weissenberg photographs. For the intensity measurements a crystal of $0.15 \times 0.12 \times 0.16$ mm was used. Equi-inclination multiple-film Weissenberg photographs were taken from the zero to the fourth layer about the *c* axis and at the zero level about the *a* axis. Out of 2641 non-symmetry related reflexions accesible to film observation, 1275 reflexions were observed. The intensities were corrected for Lorentz and polarization effects in the usual way. No absorption correction was made ($\mu = 53.6$ cm⁻¹). The non-equa-