

## References

- ALLEN, H. C. & PLYLER, E. K. (1958). *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2673.  
 ALLMANN, R. (1970). *Z. Kristallogr.* **132**, 129.  
 BOYD, G. V. & SINGER, N. (1966). *Tetrahedron*, **22**, 3383.  
 CAMERMAN, A. & TROTTER, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 636.  
 DEWAR, M. J. S. & GLEICHER, G. J. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 685.  
 FÖRSTERLING, H. D., HUBER, W. & KUHN, H. (1967). *Int. J. Quantum. Chem.* **1**, 225.  
 FURNAS, T. C. & HARKER, D. (1955). *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 449.  
 GRØNBÆK HAZELL, R. (1966). *World List of Computer Programs*. 2nd Ed. Utrecht: Oosthoek.  
 HAZELL, A. C. & LOMBORG, J. G. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 160.  
 HAZELL, A. C. & LOMBORG, J. G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1059.  
 HAZELL, A. C. (1972). Unpublished.  
 HERBSTSTEIN, F. H. & SNYMAN, J. A. (1969). *Phil. Trans. Roy. Soc.* **A264**, 635.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 488.  
 LEROY, G. & JASPERS, S. (1967). *J. Chim. Phys.* **64**, 488.  
 LO, D. H. & WHITEHEAD, M. A. (1968). *Canad. J. Chem.* **46**, 2027.  
 KREBS LARSEN, F. & LEHMANN, M. S. (1970). Unpublished.  
 KREBS LARSEN, F., LITTLE, R. G. & COPPENS, P. (1972). In preparation.  
 NEUTRON DIFFRACTION COMMISSION (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 391.

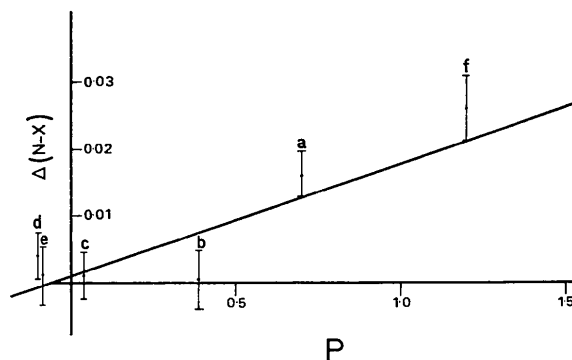


Fig. 3. The difference (in Å) between the bond distances as determined by neutron and by X-ray diffraction,  $\Delta(N-X)_j$  plotted vs.  $P_j$ . The vertical bars represent plus or minus the standard deviation of  $\Delta(N-X)$  for bond  $j$ .

- PAWLEY, G. S. (1971a). *Advances in Structure Research by Diffraction Methods*. Vol. 4. Edited by R. BRILL & R. MASON. London: Pergamon Press.  
 PAWLEY, G. S. (1971b). *Acta Cryst.* **A27**, 80.  
 ROBERTSON, J. M. & WHITE, J. G. (1947). *J. Chem. Soc.* p. 358.  
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.  
 WARREN, K. D. & YANDLE, J. R. (1968). *Theor. Chim. Acta*, **12**, 279.  
 WELLS, M. J. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 722.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558.

*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 2984

## Etude par Diffraction X des Structures Cristallines du Furanne à la Pression Atmosphérique

PAR ROGER FOURME

Laboratoire de Chimie-Physique, Matière et Rayonnements de l'Université Paris VI, associé au CNRS,  
 Bâtiment 350, 91-Orsay, France

(Reçu le 16 mai 1972)

Single-crystal X-ray diffraction data of two polymorphic forms of furan have been collected at atmospheric pressure and low temperature by the precession technique. The disordered phase I (stable between 187 and 150°K) is orthorhombic, space-group *Cmca*, with four molecules in the unit cell; at 152°K,  $a = 8.65$ ,  $b = 6.70$ ,  $c = 6.75$  Å; from X-ray diffraction, calorimetric, dielectric and n.m.r. data, it is concluded that the dynamics of the disorder are well interpreted by the Frenkel model and each molecule randomly occupies four coplanar positions related by the space-group symmetry; the molecular packing has been group-refined to an *R* index of 0.078. The ordered phase II, stable below 150°K, is tetragonal, space group  $P4_12_1$  or  $P4_32_1$ , with four molecules in the unit cell; at 123°K,  $a = 5.69$ ,  $c = 11.92$  Å; the crystal and molecular structures have been solved and refined to an *R* index of 0.065.

### I. Introduction

Le furanne (formule C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O) est un hétérocycle simple qui a fait l'objet d'un grand nombre d'investigations tant théoriques qu'expérimentales; ce composé fond à 187°K avec une entropie de fusion, relativement faible,

de 4,8 u.e.; la courbe de chaleur spécifique à pression ambiante présente une transition isotherme à 150°K, l'entropie de transition étant de 3,26 u.e. (Guthrie *et al.*, 1952). Une étude radiocristallographique préliminaire (Fourme, 1969) des phases solides à pression ambiante est reprise ici de manière détaillée; nous

décrivons la structure cristalline de la variété I désordonnée (stable de 187 à 150°K) ainsi que la structure cristalline et moléculaire de la variété II ordonnée (stable au-dessous de 150°K). Signalons qu'une troisième forme a été observée sous haute pression (Fourme, 1970).

## II. Données expérimentales

Des monocristaux des phases I et II ont été fabriqués et leurs spectres de diffraction X enregistrés à l'aide d'une chambre à précession équipée d'un appareillage de réfrigération (Renaud & Fourme, 1967); dans ce dispositif, un jet d'azote maintient l'échantillon à basse température et prévient tout dépôt de glace sur ce dernier en raison d'un régime d'écoulement sensiblement laminaire. Les fluctuations de la température sont au plus de  $\pm 0,5^\circ\text{K}$ .

Le furanne, d'origine commerciale (Prolabo), a été purifié par distillations successives; un capillaire scellé (diamètre: 0,3 mm) contenant un peu de liquide rassemblé à l'une de ses extrémités, est fixé par l'autre extrémité à la tête goniométrique chauffante. Le produit peut être refroidi sans cristalliser jusqu'au voisinage du point de transition (soit une surfusion de 38°K). Après solidification, la température est stabilisée cinq degrés au-dessous du point de fusion. Un monocristal de la phase I est alors fabriqué, à partir de la poudre, par un procédé qui s'apparente à la méthode de zone fondue (Renaud & Fourme, 1966). Les cristaux ainsi obtenus sont de bonne qualité, sans orientation préférentielle de croissance dans le capillaire; ils sont biréfringents et l'observation entre 'polaroïds' croisés facilite le contrôle et la pré-orientation.

Afin de réduire le plus possible l'agitation thermique, tous les enregistrements relatifs à la forme I ont été obtenus à deux degrés seulement au-dessus du point de transition, soit à 152°K. Le refroidissement à partir de la température de croissance a été effectué rapidement, de manière à augmenter le caractère mosaïque du cristal. Trois cristaux d'orientations différentes ont permis une exploration complète de la sphère de résolution (rayonnement  $\text{Mo K}\alpha$ ,  $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ) et la corrélation des intensités des réflexions appartenant à diverses strates réciproques. La plupart des clichés ont été enregistrés avec un angle de précession de 28°. La décroissance de l'intensité des réflexions, à mesure que l'angle de Bragg augmente, est caractéristique d'une structure très agitée. Les intensités des taches ont été mesurées à l'aide d'un densitomètre optique soigneusement étalonné, puis corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Un monocristal de la forme I doit généralement être refroidi 7 à 8° au-dessous du point de transition pour que la transformation s'amorce et, dès lors, s'étende très rapidement à tout l'échantillon. Le diagramme de diffraction correspondant est celui d'une poudre à orientations préférentielles. La transformation inverse ne présente pas de retard et il est possible de faire

coexister les deux phases dans le capillaire, mais sans surface de séparation bien définie. Des variations très progressives de la température provoquent la croissance d'une phase aux dépens de l'autre. Après quelques cycles de température autour du point de transition, le degré d'organisation augmente et l'interface I-II tend à devenir un plan bien défini entre deux phases monocristallines que des variations de température font migrer vers l'une ou l'autre extrémité du capillaire. Hormis la biréfringence du cristal I, cette transition ressemble à une transition liquide-solide. Il est intéressant de noter que, bien que la transformation soit thermodynamiquement de premier ordre, un monocristal II peut être obtenu à partir d'un monocristal I: ceci tient probablement aux valeurs très voisines des volumes spécifiques (*cf.* §IV) et à la plasticité, au sens de Timmermans (Timmermans, 1938), de la variété I.

L'enregistrement des diagrammes de diffraction X de la forme II a été effectué, avec le même appareillage et le même rayonnement que précédemment, à 123°K. Deux cristaux d'orientations différentes ont été utilisés; mesure et correction des intensités des réflexions ont été réalisées comme pour la forme I.

## III. Structure cristalline de la forme I

### Données cristallines

Entre 187 et 150°K, le furanne cristallise dans le système orthorhombique; à 152°K, les paramètres de la maille cristalline sont les suivants:  $a = 8,65 (1)$ ,  $b = 6,70 (2)$ ,  $c = 6,75 (2) \text{ \AA}$ ,  $V = 391 \text{ \AA}^3$ ,  $d_{\text{calc}} = 1,156 \text{ g.cm}^{-3}$  pour quatre molécules par maille.

Les extinctions systématiques du spectre de diffraction correspondent aux groupes spatiaux  $Aba2$  ou  $Cmca$ . Toutefois, deux arguments plaident en faveur du groupe centrosymétrique  $Cmca$ :

- dans une étude par spectroscopie infrarouge (Guérin, 1968), il est noté que les vibrations de classe  $A_2$  ne sont pas activées, ce qui permet de conclure à l'existence d'une symétrie de site élevée;

- la multiplicité de la position générale est égale à 16 dans le groupe  $Cmca$ , à 8 dans le groupe  $Aba2$ . Dans l'hypothèse où la transition est du type ordre-désordre (Guthrie *et al.*, 1952), la variation d'entropie qui lui est associée (3,26 u.e.) serait correctement expliquée par le passage d'une structure désordonnée (où chaque molécule occuperait aléatoirement quatre positions équivalentes) à une structure ordonnée (variation d'entropie:  $R \log 4 = 2,76$  u.e.); un désordre à deux positions seulement conduit à une variation trop faible ( $R \log 2 = 1,38$  u.e.). Comme la maille contient quatre molécules, seul le groupe  $Cmca$  est compatible avec un désordre entre quatre positions. La résolution de la structure a permis de confirmer ce choix.

### Recherche d'une structure cristalline approchée

Les projections de la fonction de Patterson, selon les axes de la maille, ne montrent que des maximums

diffus. On note l'analogie des projections selon [010] et [001], explicable par les valeurs très voisines des paramètres  $b$  et  $c$  de la maille et la répartition similaire des intensités des réflexions  $hk0$  et  $h0l$ . Cette analogie, de même que l'examen des réflexions les plus intenses, suggère que les motifs diffractants du cristal sont placés au voisinage des plans diagonaux (011) et (0 $\bar{1}$ 1). Les résultats de la résonance magnétique nucléaire ayant été interprétés par une réorientation moléculaire dans le plan du cycle (Fried, 1966), on est conduit à situer les molécules au voisinage de ces plans diagonaux. Dans le cas du groupe  $Cmca$ , chaque molécule pourrait ainsi occuper quatre positions dans un plan parallèle à l'axe  $a$  et faisant avec  $b$  un angle voisin de  $45^\circ$ ; pour le groupe  $Aba2$ , le nombre des positions serait réduit à deux.

Pour simplifier la résolution de la structure, nous avons supposé connue la forme de la molécule et adopté comme modèle celui de Bak, Hansen & Rastrup-Andersen (1955) qui résulte d'une étude du liquide par microondes.

Nous avons défini comme suit un système d'axes (voir Fig. 1) lié au modèle:

- origine  $O$  confondue avec l'atome d'oxygène,
- axe  $OY$  confondu avec l'axe binaire,
- axe  $OX$  dans le plan du cycle, normal à  $OY$ .

Le plan moléculaire devant passer par l'axe  $a$ , le nombre des paramètres permettant de localiser la molécule se réduit à quatre:

- $X_0$  et  $Y_0$  coordonnées de l'origine de la maille dans le trièdre lié au modèle,
- $\varphi$  angle du plan moléculaire avec le plan (001),
- $\theta$  angle de  $OX$  avec  $a$ , caractérisant l'orientation de la molécule dans son plan.

Des cartes de variation de la valeur résiduelle  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$  en fonction de ces paramètres ont été obtenues à l'aide d'un programme de calcul pour ordinateur. Les premières cartes ont été tracées en utilisant un petit nombre de réflexions intenses et une grille à mailles larges; les dernières ont fait appel à toutes les données et à une exploration fine. La solution qui minimise  $R$  est celle qui a été publiée (Fourme, 1969); avec des facteurs d'agitation thermique de  $4,8 \text{ \AA}^2$  pour les atomes de carbone et d'oxygène et de  $6,8 \text{ \AA}^2$  pour les atomes d'hydrogène et après affinement des facteurs d'échelle, on trouve  $R=0,10$  pour l'ensemble des réflexions mesurées.

Une exploration semblable a été effectuée pour le groupe non-centré. L'accord d'ensemble est moins bon et on constate un désaccord important entre certains facteurs de structure expérimentaux et calculés.

#### Affinement de la structure

Un affinement par la méthode des moindres carrés des coordonnées atomiques du modèle ne peut être mené à bien en raison des recouvrements multiples des atomes dans le plan de la molécule qui entraînent des phénomènes de couplage et d'oscillation entre paramètres affinés. La seule méthode appropriée en pareil

cas est l'affinement par bloc rigide, qui consiste à optimiser les paramètres de position et d'orientation d'un groupe de géométrie invariable. Auparavant, le modèle résultant de l'étude radiocristallographique de la phase II (décrit plus loin) a été substitué à celui de Bak *et al.* (1955); cette opération abaisse la valeur résiduelle à 0,08. L'optimisation, au sens des moindres carrés, des quatre paramètres variables trouvés précédemment, a été effectuée à l'aide du programme *ORION* (André, Renaud & Fourme, 1971), tous les facteurs de structure expérimentaux ayant été affectés d'un poids identique. Les variations par rapport à la solution de départ sont réduites, la plus notable étant une rotation du plan moléculaire autour de l'axe  $a$  de  $0,4^\circ$ . Les facteurs d'agitation thermique ont été affinés en imposant aux atomes de carbone d'une part, aux atomes d'hydrogène d'autre part, des facteurs identiques; nous avons trouvé:  $B_o=5,2$ ,  $B_c=4,7$ ,  $B_H=6,8 \text{ \AA}^2$ ;  $R=0,078$ . L'ajustement des paramètres d'agitation thermique de chacun des atomes permet d'abaisser la valeur résiduelle à 0,06, mais ce résultat n'a guère de signification physique, et traduit seulement l'introduction de nouvelles variables.

Les valeurs finales des paramètres moléculaires et les erreurs associées (André *et al.*, 1971) sont les suivantes:

$$\begin{aligned} X_0 &= 0,000 (17) \text{ \AA} \\ Y_0 &= 0,250 (12) \\ \varphi_0 &= 46,93 (20)^\circ \\ \theta &= 34,40 (3,30) \end{aligned}$$

On notera que si la position du plan moléculaire est bien définie, l'orientation de la molécule dans son plan ne l'est pas.

Les coordonnées atomiques correspondantes sont regroupées dans le Tableau 1; chaque molécule occupe quatre positions équivalentes dans le groupe  $Cmca$  et,

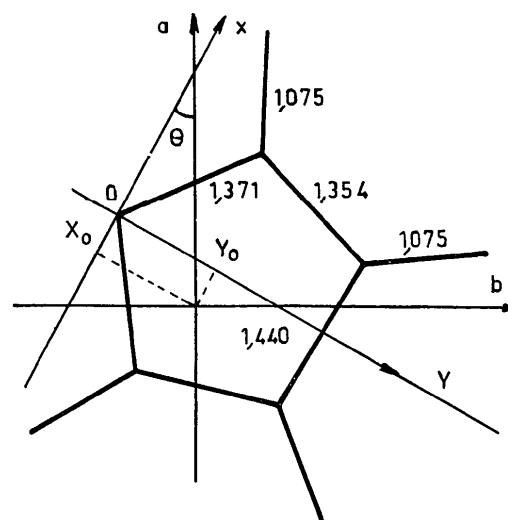


Fig. 1. Modèle de la molécule de furanne, système d'axes et paramètres moléculaires utilisés pour la recherche d'une structure approchée. (Distances intermoléculaires en  $\text{\AA}$ .)

par suite le taux d'occupation de chacune des positions est 0,25. Les quatre positions de la molécule sont représentées sur la Fig. 2. La Fig. 3 représente une section de la densité électronique dans le plan moléculaire.

Les valeurs des facteurs de structure calculés et observés sont indiquées au Tableau 2.

#### Description du désordre

L'intensité diffractée par le cristal désordonné est constituée de deux fonctions différentes. L'une est une

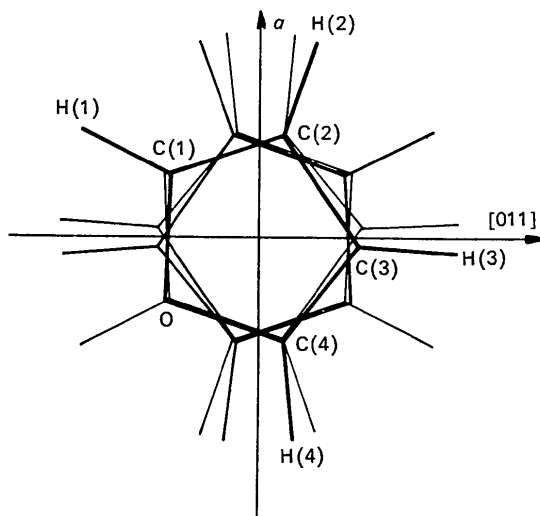


Fig. 2. Les quatre positions d'une molécule de furanne dans la phase I. Le plan moléculaire contient l'axe  $\alpha$ .

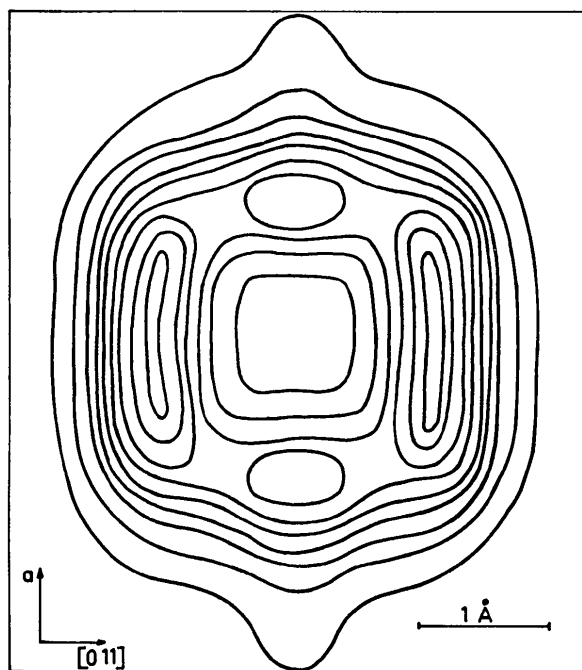


Fig. 3. Section de la densité électronique dans le plan moléculaire d'équation  $-0,6830v + 0,7304w = 0$ . Les courbes d'isodensité sont tracées à intervalles de  $0,25 \text{ e.Å}^{-3}$  à partir de  $0,25 \text{ e.Å}^{-3}$ .

Tableau 1. Coordonnées des atomes de la molécule de furanne dans la phase I

	x	y	z
O	0,0817	-0,1126	-0,1044
C(1)	0,1322	0,0289	0,0270
C(2)	0,0134	0,1193	0,1109
C(3)	-0,1228	0,0313	0,0292
C(4)	-0,0765	-0,1059	-0,0981
H(1)	0,2551	0,0424	0,0395
H(2)	0,0200	0,2357	0,2190
H(3)	-0,2404	0,0675	0,0629
H(4)	-0,1343	-0,2090	-0,1939

Tableau 2. Liste des facteurs de structure observés et calculés pour le furanne I ( $F_o$  et  $F_c \times 10$ )

$h$	$k$	$l$	$F_o$	$F_c$
2	372	370	1 26	-20
4	199	-189	0 24	25
6	29	-73	2 42	-31
8	24	34	H <sub>1+1</sub>	
10	10	11	H <sub>1+2</sub>	
0	375	370	2 24	-18
2	6	-4	0 55	-53
4	143	-140	1 29	27
6	12	-13	H <sub>1+1</sub>	
8	36	35	H <sub>1+2</sub>	
10	19	-2	2 24	-18
0	116	-117	0 55	-53
2	135	-131	1 29	27
4	80	-58	H <sub>1+1</sub>	
6	31	37	H <sub>1+2</sub>	
8	50	30	2 24	-18
0	12	-19	0 93	-96
2	19	-24	2 324	-124
4	17	-12	4 81	-62
6	16	15	6 28	33
8	50	30	8 29	30
0	116	-117	H <sub>1+1</sub>	
2	135	-131	H <sub>1+2</sub>	
4	80	-58	1 62	-66
6	31	37	5 16	20
8	50	30	7 40	34
0	12	-19	0 13	7
2	19	-24	H <sub>1+1</sub>	
4	17	-12	H <sub>1+2</sub>	
6	16	15	0 52	50
8	50	30	2 25	-19
0	12	-19	4 57	-38
2	19	-24	7 40	39
4	17	-12	H <sub>1+1</sub>	
6	16	15	H <sub>1+2</sub>	
8	50	30	0 130	128
0	32	24	2 50	56
2	18	19	4 15	-22
4	10	2	6 13	-11
0	32	24	H <sub>1+1</sub>	
2	18	19	H <sub>1+2</sub>	
4	10	2	1 96	101
0	342	-341	3 39	-35
2	197	-163	5 21	-51
0	342	-341	1 16	-5
2	197	-163	3 58	-58
0	342	-341	1 55	-59
2	197	-163	3 58	-58
0	342	-341	0 50	58
2	197	-163	2 30	32
1	217	-218	0 51	35

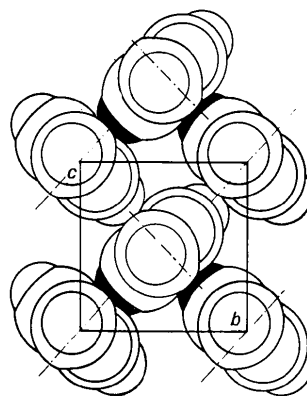
fonction continue de diffusion due à l'existence du désordre; l'autre, seule considérée ici, est une fonction à valeurs discrètes qui coïncide avec les intensités de Bragg du cristal 'moyen', c'est-à-dire une image statistique, dans l'espace et dans le temps, de la densité électronique. Les renseignements apportés par d'autres techniques permettent de préciser la description du cristal réel: le désordre est de nature *dynamique*. D'une part, en ce qui concerne les propriétés diélectriques dans le domaine des ondes déci et centimétriques, il a été montré (Fried & Lassier, 1966) que la distribution des points expérimentaux sur les cercles de Cole & Cole (1941) tracés à différentes températures dans le domaine de la phase I correspond à une dispersion diélectrique; la fréquence de réorientation à 152°K est de l'ordre de 2000 MHz; d'autre part, les résultats de la résonance magnétique nucléaire ont été interprétés par la réorientation des molécules en phase I autour d'un axe normal au plan moléculaire (Fried, 1966). La diffraction X montrant que le nombre de positions occupées est fini, la dynamique du désordre orientationnel dans la phase I du furanne correspond donc à celle du modèle de Frenkel (1933). Les molécules effectuent des sauts aléatoires entre quatre puits de

potentiel; à un instant donné, la proportion de molécules en état de saut est au plus de l'ordre de 1% (Darmon & Brot, 1967), donc sans effet pratiquement décelable sur le spectre de diffraction X. La position de la molécule dans son plan est mal déterminée (l'erreur associée au paramètre  $\theta$  est  $3,30^\circ$ ) et l'enthalpie d'activation est faible (environ  $2 \text{ kcal.mole}^{-1}$ ; Fried & Lassier, 1966): les puits de potentiel sont donc larges et peu profonds.

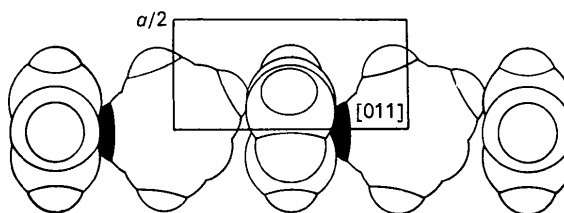
Les contacts intermoléculaires ont été étudiés en relation avec le type de désordre proposé (Tableau 3). Les molécules sont toutes situées au voisinage des plans (011) ou (01 $\bar{1}$ ) (Fig. 4). Les contacts entre molécules situées dans des plans parallèles sont assez lâches: les distances les plus courtes sont du type C...C ( $3,61 \text{ \AA}$ ) et C...H ( $2,92 \text{ \AA}$ ) et correspondent à la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés. En ce qui concerne les molécules situées dans des plans sensiblement perpendiculaires, on remarque que chaque molécule, dans l'une quelconque de ses quatre orientations, encastre un de ses atomes d'hydrogène dans la dépression centrale du cycle voisin (quatre contacts H...C à  $2,78\text{--}2,89 \text{ \AA}$ ), toutes les autres distances étant normales. Les interactions ainsi mises en jeu sont faibles et le passage d'une position à l'autre aisé.

Une représentation stéréoscopique de la structure a été tracée (Fig. 5) à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965).

Contrairement au cas du benzène, la symétrie propre de la molécule ne coïncide pas avec celle des orientations permises; une transition thermodynamique intervient alors nécessairement pour libérer la réorientation (Darmon & Brot, 1967): ceci est en



(a)



(b)

Fig. 4. Enchaînements moléculaires: (a) dans le plan (100); (b) selon l'axe [011]. Les atomes d'hydrogène engagés dans une interaction de van der Waals forte sont en grisé. Les axes autour desquels s'effectuent les sauts réorientationnels sont indiqués par des lignes en pointillés. Pour chacune des molécules, une seule des quatre positions possibles est représentée.

Tableau 3. Distances intermoléculaires les plus courtes dans le furanne I

Conventions:		I	x	y	z		
		II	$x + \frac{1}{2}$	$y + \frac{1}{2}$	z		
		III	x	$-y + \frac{1}{2}$	$z + \frac{1}{2}$		
		IV	$x + \frac{1}{2}$	-y	$z + \frac{1}{2}$		
O <sub>I</sub>	H(3 <sub>II-b</sub> )	2,87 Å	H(2 <sub>III-c</sub> )	2,84 Å	H(3 <sub>IV-b-c</sub> )	2,74 Å	
C(1 <sub>i</sub> )	C(4 <sub>II</sub> )	3,61	H(2 <sub>III-c</sub> )	2,78	C(4 <sub>IV-b</sub> )	3,61	
	H(4 <sub>II</sub> )	3,06			H(4 <sub>IV-b</sub> )	3,01	
	H(3 <sub>II-b</sub> )	3,29			H(3 <sub>IV-b-c</sub> )	3,38	
C(2 <sub>i</sub> )	H(3 <sub>II</sub> )	3,70	H(4 <sub>III-b</sub> )	3,31	H(4 <sub>IV-b</sub> )	3,37	
			H(2 <sub>III-c</sub> )	2,82			
C(3 <sub>i</sub> )			H(4 <sub>III-b</sub> )	2,86			
			H(2 <sub>III-c</sub> )	2,89			
C(4 <sub>i</sub> )	C(1 <sub>II-a-b</sub> )	3,61	H(4 <sub>III-b</sub> )	3,04	C(1 <sub>IV-a-b-c</sub> )	3,61	
	H(1 <sub>II-a-b</sub> )	2,92	H(2 <sub>III-c</sub> )	2,89	H(1 <sub>IV-a-b-c</sub> )	2,88	
H(1 <sub>i</sub> )	C(4 <sub>II</sub> )	2,92			C(4 <sub>IV-b</sub> )	2,88	
	H(4 <sub>II</sub> )	2,48			H(4 <sub>IV-b</sub> )	2,32	
H(2 <sub>i</sub> )			O <sub>III</sub>	2,84			
			C(1 <sub>III</sub> )	2,78			
			C(2 <sub>III</sub> )	2,82			
			C(3 <sub>III</sub> )	2,89			
			C(4 <sub>III</sub> )	2,89			
H(3 <sub>i</sub> )	O <sub>II-a</sub>	2,87			O <sub>IV-a-b</sub>	2,74	
	C(1 <sub>II-a</sub> )	3,29			C(1 <sub>IV-a-b</sub> )	3,38	
H(4 <sub>i</sub> )	C(1 <sub>II-a-b</sub> )	3,06	C(2 <sub>III-b-c</sub> )	3,31	C(1 <sub>IV-a-b-c</sub> )	3,01	
	H(1 <sub>II-a-b</sub> )	2,48	C(3 <sub>III-b-c</sub> )	2,86	C(2 <sub>IV-a-b-c</sub> )	3,37	
			C(4 <sub>III-b-c</sub> )	3,04	H(1 <sub>IV-a-b-c</sub> )	2,32	

accord avec les données calorimétriques (Guthrie *et al.*, 1952).

Le type de désordre observé dans le thiophène (Abrahams & Lipscomb, 1950) est, selon toute probabilité, comparable à celui du furanne. Rappelons que, pour ce cristal, il n'avait pas été possible de choisir entre les groupe d'espace *Cmca* et *Aba2*.

#### IV. Structure cristalline et moléculaire de la forme II

##### Données cristallines

La maille cristalline de la phase II est quadratique et les extinctions du spectre de diffraction correspondent au groupe d'espace *P4<sub>1</sub>2,2* ou *P4<sub>3</sub>2,2*. Les paramètres obtenus à partir des clichés de précession sont les suivants:

- à 151°K  $a = 5,72 (1), c = 11,89 (2) \text{ \AA}, V = 389 \text{ \AA}^3;$
- à 123°K  $a = 5,69 (1), c = 11,92 (2) \text{ \AA}, V = 386 \text{ \AA}^3;$   
 $d = 1,171 \text{ g.cm}^{-3}$

pour quatre molécules par maille.

Rappelons que le volume de la maille de la forme I à 156°K est 391 Å<sup>3</sup>; la variation relative du volume spécifique à la transition est donc de l'ordre de 0,5% seulement.

##### Résolution de la structure

La multiplicité de la position générale du groupe d'espace est 8 alors que la maille ne contient que quatre molécules; l'atome d'oxygène est donc situé en position spéciale (*x, x, 0*) et l'axe binaire de la molécule coïncide avec un axe binaire [110] de la maille. La position de la molécule est donc déterminée par deux paramètres: la coordonnée *x* de l'atome d'oxygène

et l'angle  $\varphi$  entre le plan moléculaire et le plan (001).

Une carte donnant la variation de la valeur résiduelle *R* en fonction de ces deux paramètres a été tracée en utilisant d'abord les dix réflexions les plus intenses de la strate *Ok<sub>l</sub>*, puis toutes les réflexions *Ok<sub>l</sub>*. Comme pour la forme I, le modèle moléculaire qui a été utilisé dans les calculs est celui de Bak *et al.* (1955); des valeurs approchées pour le facteur moyen d'agitation thermique et les facteurs d'échelle ont été obtenues par la méthode statistique de Wilson (1942). La valeur minimum de *R* correspond à  $x = 0,08$  et  $\varphi = 45,8^\circ$ . Les coordonnées atomiques correspondantes ont servi de point de départ à l'affinement tridimensionnel.

##### Affinement

L'affinement des paramètres atomiques a été réalisé à l'aide du programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) en omettant d'abord la contribution des atomes d'hydrogène. Divers types de pondération des modules des facteurs de structure observés ont été utilisés, sans amélioration notable par rapport à la pondération unitaire qui a été finalement retenue. Après affinement des paramètres d'agitation thermique anisotrope des atomes lourds, une section-différence dans le plan moléculaire a révélé clairement les atomes d'hydrogène; ces atomes ont été introduits dans les calculs avec les coordonnées trouvées et un facteur d'agitation thermique égal à 3,7 Å<sup>2</sup>. Deux cycles d'affinement des paramètres des atomes lourds ont alors conduit à la solution finale caractérisée par un valeur résiduel  $R = 0,065$  pour l'ensemble des réflexions mesurées. Les coordonnées des atomes et les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont groupés dans le Tableau 4. Les valeurs des facteurs de structure calculés et observés sont indiquées au Tableau 5.

Tableau 4. Coordonnées des atomes de la molécule de furanne dans la phase II

Le facteur d'agitation thermique est de la forme:  $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
O	-0,0796 (10)	-0,0796 (10)	0	259 (17)	259 (17)	64 (3)	11 (10)	37 (8)	-37 (8)
C(1)	-0,0704 (7)	0,1155 (7)	0,0670 (3)	275 (15)	220 (12)	55 (3)	-11 (13)	17 (6)	-17 (5)
C(2)	0,1195 (8)	0,2403 (7)	0,0437 (3)	329 (15)	184 (12)	59 (3)	-33 (13)	-55 (6)	5 (5)
H(1)	-0,2124	0,1340	0,1250	} $B = 3,7 \text{ \AA}^2$					
H(2)	0,1696	0,4012	0,0836						

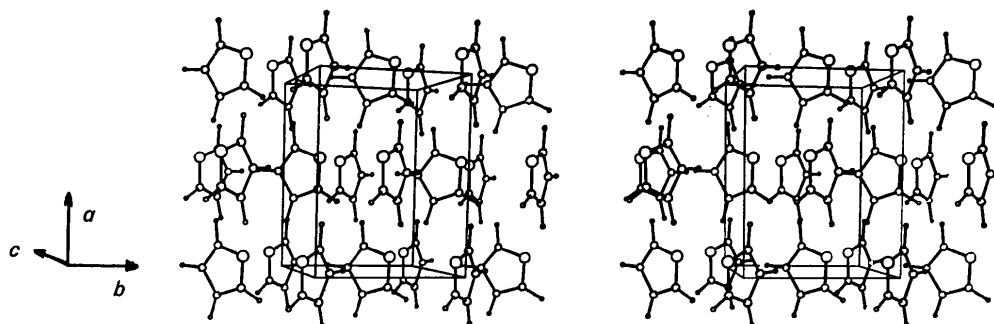


Fig. 5. Représentation stéréoscopique de l'empilement moléculaire du furanne dans la phase I. Pour chacune des molécules, une seule des quatre positions possibles a été tracée.

Tableau 5. Liste des facteurs de structure observés et calculés pour le furanne II ( $F_o$  et  $F_c \times 10$ )

0 0 0 L	0 5 L	1 3 L	12 22 22	11 29 24
4 263 261	1 56 36	0 42 32	13 28 25	2 6 L
8 95 93	4 88 89	1 103 102	14 30 30	0 27 23
16 38 32	5 77 48	2 55 54	2 2 L	3 26 18
0 1 L	0 16 9	6 75 77	0 40 47	4 29 35
1 99 91	7 35 32	5 70 66	1 77 88	9 40 39
2 532 549	8 20 19	7 32 20	2 26 21	3 1 L
3 228 219	9 22 24	8 51 54	3 209 207	4 30 38
4 128 124	10 11 6	9 32 52	4 30 38	11 50 29
5 135 133	11 11 5	10 33 32	5 28 18	3 3 L
7 69 66	0 6 L	11 31 29	6 133 142	6 27 30
8 33 25	0 106 102	1 4 L	7 97 92	8 27 30
9 62 59	1 31 31	2 19 8	8 27 30	9 20 17
11 83 82	2 32 22	3 19 8	9 20 17	10 47 49
13 15 11	3 36 36	4 19 8	10 47 49	11 31 35
14 43 41	4 36 36	5 19 8	11 31 35	12 20 14
15 24 20	5 24 22	6 19 8	12 20 14	2 3 L
0 2 L	6 17 14	7 19 8	2 3 L	3 6 L
0 67 65	7 14 14	8 19 8	3 6 L	3 7 L
1 50 51	8 18 19	9 24 25	3 7 L	4 4 L
2 113 106	9 34 31	0 26 27	4 4 L	0 37 37
3 123 123	0 7 L	1 46 44	0 78 73	1 37 39
4 31 35	1 28 23	2 44 39	1 97 85	2 36 39
5 55 50	2 33 27	3 35 36	2 35 36	3 29 36
7 56 59	3 31 27	4 34 34	3 24 18	4 76 76
11 11 5	4 15 11	5 77 76	4 24 18	5 77 76
18 16 17	5 29 23	6 45 46	5 77 76	6 39 29
15 16 19	1 1 L	7 39 29	6 45 46	7 39 29
0 3 L	0 450 448	8 117 119	7 39 29	8 117 119
1 132 133	1 188 176	9 7 7	8 117 119	9 7 7
2 74 74	2 207 195	0 81 77	9 7 7	0 24 22
3 90 86	3 221 220	1 19 18	0 15 4	1 19 18
4 45 38	4 127 130	2 15 19	1 50 48	2 15 19
5 82 75	5 83 81	3 53 56	2 39 39	3 98 103
6 20 16	6 123 120	4 59 60	3 98 103	4 17 17
8 12 13	7 19 7	5 59 60	4 17 17	5 88 89
9 25 27	8 83 85	6 22 28	5 88 89	6 82 84
10 35 32	9 85 85	7 39 29	6 82 84	7 30 29
11 53 52	0 22 28	8 28 28	7 30 29	8 17 15
12 17 15	2 0 L	9 28 25	8 17 15	9 28 25
13 13 6	6 108 113	10 37 36	9 28 25	10 37 36
0 4 L	8 22 23	11 17 14	10 37 36	11 17 14
0 105 104	9 112 114	12 30 28	11 17 14	12 30 28
1 80 79	10 10 2	2 5 L	12 30 28	0 49 46
3 104 100	1 171 161	0 15 4	0 15 4	1 48 49
6 53 48	2 97 97	1 50 48	1 50 48	2 45 48
7 50 49	3 38 37	2 39 39	2 39 39	3 21 15
8 20 17	4 161 166	3 98 103	3 98 103	4 53 55
9 87 28	5 106 174	4 17 17	4 17 17	5 46 50
10 30 30	6 31 31	5 88 89	5 88 89	6 40 42
	7 23 15	6 60 56	6 60 56	
	8 44 44	7 52 52	7 52 52	
	9 59 59	8 38 44	8 38 44	

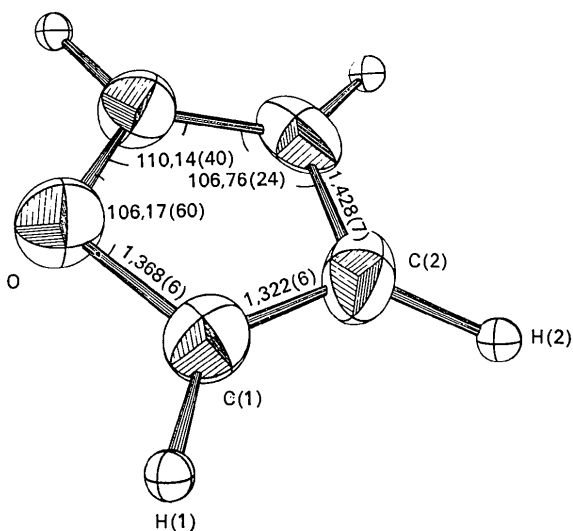
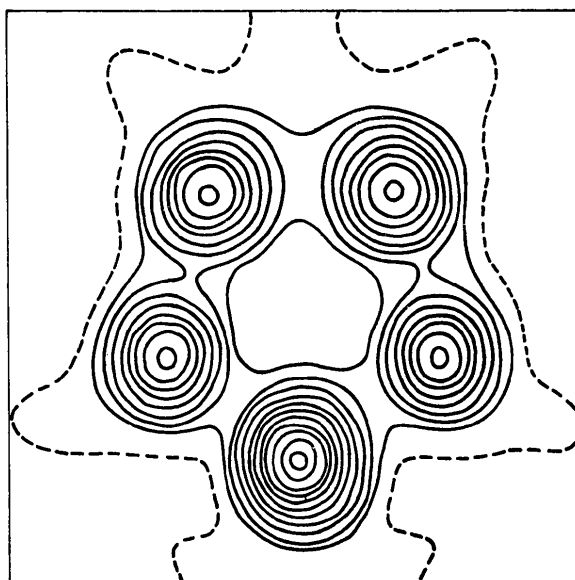
## Description de la structure moléculaire

Les distances intramoléculaires et les angles de valence sont notés sur la Fig. 6.

L'équation du plan de moindre inertie des atomes lourds est:

$$0,5165u - 0,5165v + 0,6829w = 0.$$

Les distances des atomes à ce plan sont les suivantes: O, 0; C(1), -0,0006; C(2), 0,0010; H(1), -0,0006; H(2), 0,0001 Å; il n'y a donc aucun écart significatif à la planéité.

Fig. 6. Représentation de la molécule de furanne. (Distances en Å, angles en  $^{\circ}$  et incertitudes associées.)Fig. 7. Section de la densité électronique dans le plan moléculaire; les courbes d'isodensité sont tracées à intervalles de  $0,5 \text{ e.}\text{Å}^{-3}$  à partir de  $1 \text{ e.}\text{Å}^{-3}$ ; en pointillés, courbe à  $0,4 \text{ e.}\text{Å}^{-3}$ .

Une section de la densité électronique dans le plan moyen est donnée dans la Fig. 7.

## Description de la structure cristalline

Les distances intermoléculaires les plus courtes sont rassemblées dans le Tableau 6.

Tableau 6. Distances intermoléculaires les plus courtes dans le furanne II

Conventions	I	x	y	z	
II		$-y + \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}$	$z + \frac{1}{4}$	
III		$y + \frac{1}{2}$	$-x + \frac{1}{2}$	$z + \frac{3}{4}$	
IV		$-x + \frac{1}{2}$	$y + \frac{1}{2}$	$-z + \frac{1}{4}$	
O <sub>1</sub>	C(2 <sub>IV-b</sub> )	3,06 Å	H(1 <sub>I</sub> )	O(II-a)	2,50 Å
C(1 <sub>I</sub> )	C(1 <sub>IV-b-c</sub> )	3,77	H(1 <sub>IV-a</sub> )	C(1 <sub>IV-a</sub> )	3,08
	H(1 <sub>IV-b-c</sub> )	3,27		H(1 <sub>IV-a</sub> )	2,88
	C(2 <sub>IV-b</sub> )	3,73		C(1 <sub>IV-a-b</sub> )	3,27
	H(2 <sub>IV-b</sub> )	2,84		C(2 <sub>IV-a-b</sub> )	3,36
	C(1 <sub>IV-a-b</sub> )	3,77		H(1 <sub>IV-a-b</sub> )	2,88
	H(1 <sub>IV-a-b</sub> )	3,08		H(2 <sub>IV-a-b</sub> )	2,96
	C(2 <sub>III-a-c</sub> )	3,75	H(2 <sub>I</sub> )	C(1 <sub>II</sub> )	3,04
	H(2 <sub>III-a-c</sub> )	3,04		C(2 <sub>II</sub> )	2,84
C(2 <sub>I</sub> )	C(1 <sub>II</sub> )	3,75		C(1 <sub>IV</sub> )	2,84
	C(1 <sub>IV</sub> )	3,73		C(2 <sub>IV</sub> )	2,70
	C(2 <sub>IV</sub> )	3,75		C(3 <sub>IV</sub> )	3,40
	H(2 <sub>IV-a</sub> )	3,36		H(1 <sub>IV-a</sub> )	2,96
	C(2 <sub>IV-b</sub> )	3,75			
	H(2 <sub>IV-b</sub> )	2,70			
	C(2 <sub>III-a-c</sub> )	3,76			
	H(2 <sub>III-a-c</sub> )	2,84			

La caractéristique essentielle de la structure est l'empilement des molécules autour des axes hélicoïdaux d'ordre 4. Les contacts de van der Waals s'effectuent entre atomes d'oxygène et d'hydrogène (2,50 Å) et

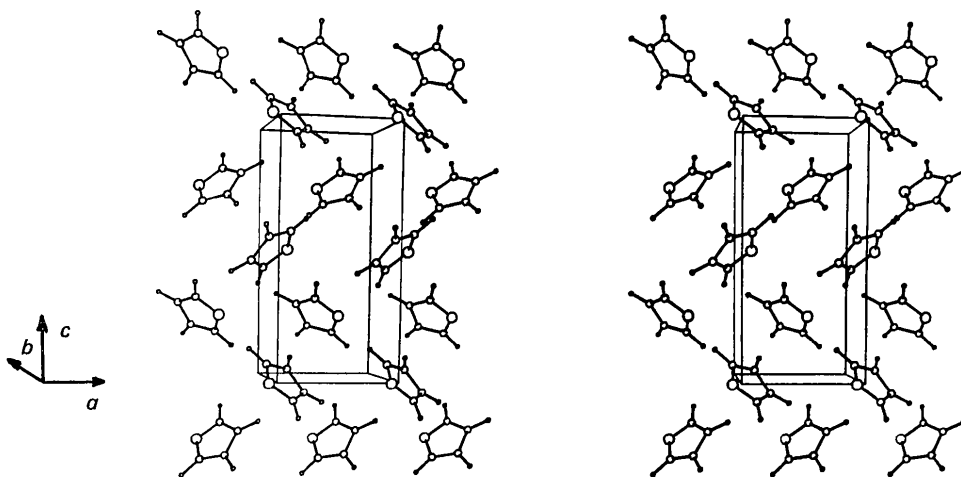


Fig. 8. Représentation stéréoscopique de l'empilement moléculaire du furanne dans la phase II.

atomes de carbone et d'hydrogène (2,70 Å). Toutes les distances carbone...carbone sont supérieures à 3,73 Å, les distances hydrogène...hydrogène à 2,87 Å. Le mode d'empilement diffère profondément de celui de la forme I; dans ce dernier, en particulier, les atomes d'oxygène n'ont pas de contacts avec les atomes des autres molécules. Une représentation stéréoscopique de la structure II est donnée dans la Fig. 8.

Outre les programmes cités dans le texte, une version locale du Système X-ray 69 a été utilisée, les calculs étant effectués à l'aide des ordinateurs UNIVAC 1108/1106 du Centre de Calcul de l'Université Paris-Sud.

Nous remercions MM D. André et M. Renaud pour leur aide et leurs conseils.

#### Références

- ABRAHAMS, S. C. & LIPSCOMB, W. N. (1950). *Acta Cryst.* **5**, 93.
- ANDRÉ, D., RENAUD, M. & FOURME, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2371.
- BAK, B., HANSEN, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1955). *Discuss. Faraday Soc.* **19**, 30.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- COLE, S. & COLE, R. H. (1941). *J. Chem. Phys.* **9**, 341.
- DARMON, I. & BROT, C. (1967). *Mol. Cryst.* **2**, 301.
- FOURME, R. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **268**, 931.
- FOURME, R. (1970). Thèse de Doctorat, Paris.
- FRIED, F. & LASSIER, B. (1966). *J. Chim. Phys.* **1**, 75.
- FRIED, F. (1966). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **262**, 1497.
- FRENKEL, J. (1935). *Acta Physichim. SSSR*, **3**, 23.
- GUÉRIN, R. (1968). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. B*, **267**, 199.
- GUTHRIE, G. B., SCOTT, D. W., HUBBARD, W. N., KATZ, C., McCULLOUGH, J. P., GROSS, M. E., WILLIAMSON, K. D. & WADDINGTON, G. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4662.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- RENAUD, M. & FOURME, R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 695.
- RENAUD, M. & FOURME, R. (1966). *Bull. Soc. franç. Miner. Crist.* **89** (2), 243.
- TIMMERMANS, J. (1938). *J. Chim. Phys.* **59**, 1067.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature Lond.* **150**, 152.