

- MACGILLAVRY, C. H., NIJVELD, H., DIERDORP, S. & KARSTEN, J. (1939). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, **58**, 193–200.
- MARCOTRIGIANO, G., MENABUE, L. & PELLACANI, G. (1976). *J. Mol. Struct.* **33**, 191–199.
- MITSCHLER, A., FISCHER, J. & WEISS, R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 236–240.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- MOROSIN, B. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2303–2305.
- NARDELLI, M. & BOLDRINI, P. (1963). *Acta Cryst.* **16**, A68.
- NARDELLI, M., CAVALCA, L. & BRAIBANTI, A. (1957). *Gazz. Chim. Ital.* **87**, 137–145.
- NARDELLI, M., CAVALCA, L. & FAVA, G. (1957). *Gazz. Chim. Ital.* **87**, 1232–1239.
- NARDELLI, M., COGHI, L. & AZZONI, G. (1958). *Gazz. Chim. Ital.* **88**, 235–247.
- PAULUS, H. (1969). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **369**, 38–40.
- PAULUS, H. & GOETLICHER, D. (1969). *Z. Kristallogr.* **130**, 267.
- RICHARDSON, M. F., FRANKLIN, K. & THOMPSON, D. M. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3204–3209.
- ROLIES, M. M. & DE RANTER, C. J. (1978a). *Acta Cryst.* **B34**, 3057–3059.
- ROLIES, M. M. & DE RANTER, C. J. (1978b). *Acta Cryst.* **B34**, 3216–3218.
- SHVELASHVILI, A. E., PORAI-KOSHITS, M. A., KVITASHVILI, A. I., SHCHEDRIN, B. M. & SARISHVILI, L. P. (1974). *Zh. Strukt. Khim.* **15**, 315–318.
- VAND, V., EILAND, P. E. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.
- VEAL, J. T. & HODGSON, D. J. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 597–600.
- VILLA, A. C., COGHI, T., MANGIA, A., NARDELLI, M. & PELIZZI, G. (1971). *J. Cryst. Mol. Struct.* **1**, 291–295.
- VOLODINA, G. F. & ABLOV, A. V. (1968). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **182**, 105–107.
- WILLETT, R. D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1641–1643.
- WYCKOFF, R. W. G. (1960). *Crystal Structures*, Vol. I, ch. IV, p. 10. New York: Interscience.
- ZANNETTI, R. (1960). *Gazz. Chim. Ital.* **90**, 1428–1435.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2624–2628

Détermination Structurale du μ -Butadiynylène-bis[triphénylétain(IV)]-Chloroforme, $[\text{Sn}_2\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_6] \cdot \text{CHCl}_3$, et du μ -Butadiynylène-bis[triphénylplomb(IV)]-Dichlorométhane, $[\text{Pb}_2\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

PAR CATHERINE BROUTY, PIERRE SPINAT ET ANNICK WHULER

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Tour 16, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 5 décembre 1979, accepté le 18 mai 1980)

Abstract

Crystals of the compounds $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MC}_4\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($M = \text{Sn}, \text{Pb}$) present isotypical cubic cells whose lattice constants are $a = 15.55$ (1) Å (Sn) and $a = 15.40$ (1) Å (Pb). The space group is $Pa\bar{3}$ and there are four formula units in the unit cell. The structures have been determined at 238 K by single-crystal X-ray analysis and refined to final R values of 5% (Sn) and 7% (Pb). The Sn–C and Pb–C bond lengths are respectively 2.136 (5) and 2.202 (8) Å, but the metal substitution does not affect the bonding properties of the $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ diacetylene chain. Only a slight modification can be observed in the orientation of the phenyl groups inside the molecules: the angles between the aromatic plane and the C(phenyl)– M –C(diacetylene) plane are respectively $\theta_{\text{Sn}} = 49.6^\circ$ and $\theta_{\text{Pb}} = 53.2^\circ$. In each compound, solvent molecules are included in large cavities, and present orientational disorder phenomena.

0567-7408/80/112624-05\$01.00

Introduction

Les molécules de diacétylène $R-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-R'$ peuvent présenter, suivant la nature de leurs substituants R et R' , un phénomène de polymérisation à l'état solide: c'est le cas, par exemple, du composé dans lequel $R = R' = \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ (PTS) (Baughman, 1977; Wegner, 1977, 1978; Chance & Patel, 1978). Cette polymérisation peut être induite de diverses manières, en particulier par absorption de photons dans le proche UV. Les états électroniques excités du groupement $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ jouant un rôle déterminant dans le processus de photopolymérisation, Bertault, Fave & Schott (1979) se sont attachés à étudier l'état excité de plus basse énergie, soit l'état triplet, très peu connu jusqu'alors. Ces auteurs ont montré, par spectrographie d'excitation et d'émission sur monocristaux, que cet état triplet pouvait être mis en évidence dans les composés pour lesquels $R = R' =$

© 1980 International Union of Crystallography

$(C_6H_5)_3M$ avec $M = Sn$ ou Pb . De tels cristaux sont particulièrement intéressants du point de vue électronique, dans la mesure où (1) les transferts d'énergie phényl-diacétylène sont peu perturbés par la présence des atomes métalliques, (2) l'énergie de l'état triplet du benzène reste voisine de celle de l'état triplet du PTS, (3) l'encombrement stérique des groupements triphényle empêche, en cours d'étude spectroscopique ou cristallographique, tout phénomène de polymérisation. Ces exemples sont donc tout à fait propices à l'étude des transferts d'énergie à l'état triplet R -diacétylène, tels qu'ils sont susceptibles d'intervenir dans le mécanisme de photopolymérisation du (PTS) C_4 (PTS). Pour approfondir de tels mécanismes, la connaissance des structures cristallines des composés $(C_6H_5)_3MC_4M(C_6H_5)_3$ ($M = Sn, Pb$) est indispensable à toute interprétation des résultats spectroscopiques. C'est pourquoi leurs déterminations structurales ont été entreprises par notre équipe, à la demande de M. Schott,* en vue d'obtenir des informations précises concernant à la fois la symétrie cristalline et les modes d'interactions intra- et intermoléculaires (particulièrement phényl-diacétylène) pouvant intervenir dans de tels cristaux.

Etude expérimentale

Les composés ont été préparés au laboratoire de M. Cadot de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.† Leur recristallisation a été effectuée dans le chloroforme pour le composé de l'étain, et dans le dichlorométhane pour celui du plomb. Les cristaux obtenus sont transparents et incolores; une analyse thermogravimétrique révèle qu'ils cristallisent en incluant une mole de solvant par mole d'organométallique diacétylène. Les cristaux, instables à température ambiante, doivent être conservés vers 243 K.

Les deux composés sont isotopes et possèdent une maille cristalline de symétrie cubique. Leurs paramètres sont respectivement:

	a (Å)	V (Å ³)	Z	D_c (Mg m ⁻³)	M_r
Sn	15,55 (1)	3760	4	1,532	866,9
Pb	15,40 (1)	3652	4	1,674	919,9

Le groupe de symétrie est $Pa3$ (n° 205), conformément aux règles d'extinction $0kl$ $k = 2n$; $h0l$ $l = 2n$; $hk0$ $h = 2n$.

Les mesures des intensités de diffraction sont recueillies à l'aide d'un diffractomètre automatique

* Groupe de Physique des Solides de l'ENS, Laboratoire associé au CNRS, Université de Paris VII.

† 11 rue Pierre Curie, 75005 Paris.

Philips PW1100, équipé d'un dispositif de refroidissement par jet d'azote gazeux. Au cours de l'enregistrement, la température effective du cristal est 238 K. Compte tenu des valeurs des coefficients d'absorption linéaire de chacun des composés pour la radiation $Mo K\alpha$ [$\mu(\lambda Mo) = 1,57 \text{ mm}^{-1}$ pour $(C_6H_5)_3SnC_4Sn(C_6H_5)_3 \cdot CHCl_3$ et $\mu(\lambda Mo) = 9,24 \text{ mm}^{-1}$ pour $(C_6H_5)_3PbC_4Pb(C_6H_5)_3 \cdot CH_2Cl_2$] seul le composé de l'étain a été mesuré avec cette radiation. Celui du plomb a été enregistré avec la radiation $Ag K\alpha$, pour laquelle la valeur du coefficient d'absorption linéaire n'est plus que $\mu(\lambda Ag) = 5,19 \text{ mm}^{-1}$. Les réflexions ont été collectées par la méthode du pas à pas ($2^\circ < \theta < 35^\circ$) à partir de cristaux massifs, de taille approximative $0,5 \times 0,5 \times 0,5 \text{ mm}$ (Sn) et $0,2 \times 0,2 \times 0,2 \text{ mm}$ (Pb). La stabilité des comptages est contrôlée par le retour à trois raies de référence toutes les 96 réflexions. Dans ces conditions, 2800 réflexions indépendantes ont été mesurées, pour chacun des composés, puis corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Des corrections d'absorption n'ont pas été nécessaires, étant donnée la taille des cristaux utilisés.

Détermination structurale

Les structures sont résolues par la méthode de l'atome lourd. Les atomes de métal sont localisés par sections de Harker, perpendiculaires à l'axe a . L'alternance de calculs d'affinement [programme *AFFINE* dérivé de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962)] et de sections de Fourier différence, permet d'obtenir les positions atomiques de la chaîne carbonée, des groupements phényle et des atomes de chlore des molécules incluses. Les coordonnées des hydrogène sont calculées à l'aide du programme *FINDH* (Raymond, Corfield & Ibers, 1968). Les facteurs de diffusion atomique sont déterminés à partir des coefficients publiés par Cromer & Mann (1968), en tenant compte des composantes de la dispersion anormale des atomes de métal et de chlore. Leurs caractéristiques sont extraites pour $\lambda(Mo K\alpha)$, des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962), $f'(Sn) = 0,7$, $f'(Cl) = 0,1$, $f''(Sn) = 1,7$, $f''(Cl) = 0,2$, et pour $\lambda(Ag K\alpha)$, des tables de Cromer (1965), $f'(Pb) = -1,28$, $f'(Cl) = 0,11$, $f''(Pb) = 7,2$, $f''(Cl) = 0,13$.

Les atomes de métal et de carbone de la chaîne diynyle occupant des positions particulières situées sur l'axe A_3 , 15 atomes indépendants suffisent à décrire la molécule d'organométallique diacétylène (solvant exclu). Les solutions définitives

	R	hkl retenus	$F_{obs}/F_{obs} \text{ max.}$
Sn	0,05	1354	$\geq 0,03$
Pb	0,07	1218	$\geq 0,06$

sont obtenues après affinement des coordonnées atomiques de tous les atomes, y compris les hydrogène, des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes Sn, Pb, C, et des facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes Cl et H.

Le Tableau 1 récapitule l'ensemble des coordonnées atomiques des deux structures étudiées.*

Description structurale

Dans le cristal, les molécules (C₆H₅)₃MC₄M(C₆H₅)₃ (M = Sn, Pb) possèdent la symétrie rigoureuse C_{3i}, leurs éléments de symétrie étant confondus avec l'axe ternaire et le centre de symétrie de la maille cristallographique. Elles se répartissent ainsi (Fig. 1), le long des axes ternaires, au centre du cube et aux milieux des arêtes. Cette disposition conduit, compte-tenu de l'encombrement stérique des groupements triphényle, à l'existence de larges cavités, aux origines et aux centres des faces de la maille cubique. Ces cavités (r ~ 4,5 Å), entourées par 12 phényle et 2 chaînes diynyle, sont tout à fait propices à l'inclusion de molécules de solvant. Cela justifie la présence, dans les cristaux, de chloroforme ou de dichlorométhane, détectée par analyse thermogravimétrique et localisée au voisinage de l'origine (Tableau 1). Les atomes de chlore de la molécule CHCl₃ (composé de l'étain) se répartissent sur deux sites distincts Cl(1) et Cl(2). Ces atomes occupent partiellement [Cl(1), m = 1/3 et Cl(2), m = 1/6] des positions générales, qui permettent de construire l'édifice CHCl₃, à partir de deux atomes homologues Cl(1) et un atome Cl(2). Dans ces conditions, il apparaît que la molécule CHCl₃ peut prendre 18 orientations différentes, à

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35438: 15 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

l'intérieur de la maille cristalline. Un tel désordre explique la valeur élevée des facteurs d'agitation thermique des atomes de chlore. L'atome de carbone se manifeste en section de série différence par un pic très étalé à l'origine de la maille. Il est probable que le désordre d'orientation agissant sur les atomes de chlore provoque également à proximité de l'origine, un désordre sensible pour l'atome de carbone. La molécule de dichlorométhane (composé du plomb) se décrit plus simplement à partir d'un seul atome de chlore, occupant totalement une position particulière de type c (axe A₃). Les deux atomes de chlore de CH₂Cl₂ correspondent alors à l'atome de base (Cl) et à son homologue par le centre de symétrie. Là encore, l'atome de carbone apparaît en section différence, à proximité de l'origine mais sur un site général occupé partiellement (m = 1/6). La molécule CH₂Cl₂ subit, dans ce cas, un désordre d'orientation sur six positions différentes autour de l'axe fixe Cl...Cl.

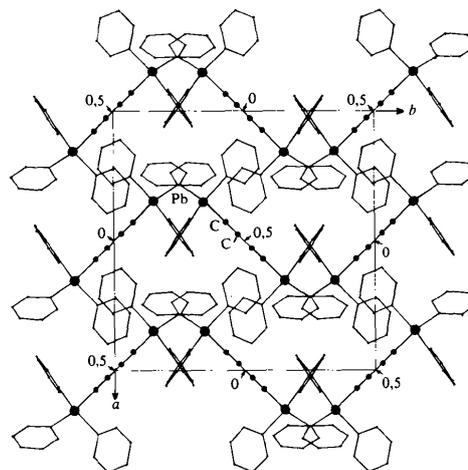


Fig. 1. Arrangement structural – projection ⊥ [001].

Tableau 1. Positions atomiques (×10⁴, ×10³ pour les H) et facteurs d'agitation thermique

	<i>m</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq.} / <i>B</i> (Å ²)		<i>m</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq.} / <i>B</i> (Å ²)
Pb	0,33	3466 (0)	3466 (0)	3466 (0)	2,8 (0,0)	Sn	0,33	3512 (1)	3512 (0)	3512 (0)	3,4 (0,0)
C	0,33	4292 (11)	4292 (0)	4292 (0)	3,5 (0,2)	C	0,33	4305 (4)	4305 (0)	4305 (0)	3,8 (0,1)
C'	0,33	4736 (10)	4736 (0)	4736 (0)	3,0 (0,1)	C'	0,33	4741 (4)	4741 (0)	4741 (0)	3,5 (0,1)
C(1)	1,00	4347 (9)	2838 (8)	2532 (10)	2,6 (0,5)	C(1)	1,00	4328 (4)	2861 (4)	2618 (4)	3,9 (0,3)
C(2)	1,00	5046 (11)	2371 (14)	2807 (12)	4,7 (0,8)	C(2)	1,00	5049 (6)	2413 (8)	2916 (7)	7,6 (0,5)
C(3)	1,00	5592 (13)	1969 (13)	2209 (16)	5,2 (1,0)	C(3)	1,00	5570 (7)	1974 (8)	2312 (10)	8,8 (0,7)
C(4)	1,00	5442 (14)	2034 (13)	1354 (15)	5,2 (1,0)	C(4)	1,00	5388 (7)	1984 (6)	1462 (8)	7,3 (0,5)
C(5)	1,00	4731 (15)	2464 (16)	1068 (13)	5,0 (0,9)	C(5)	1,00	4688 (9)	2396 (8)	1178 (6)	8,2 (0,6)
C(6)	1,00	4163 (12)	2875 (13)	1647 (13)	4,7 (0,8)	C(6)	1,00	4123 (7)	2834 (7)	1753 (6)	6,5 (0,5)
Cl	0,33	542 (7)	542 (0)	542 (0)	13,4 (0,2)	Cl(1)	0,33	774 (11)	833 (11)	67 (9)	14,0 (0,4)
H(C2)	1,00	526 (14)	252 (14)	348 (14)	8,5 (5,2)	Cl(2)	0,17	-327 (19)	-104 (20)	955 (17)	12,9 (0,7)
H(C3)	1,00	603 (14)	164 (14)	237 (16)	9,1 (5,4)	H(C2)	1,00	550 (6)	219 (7)	376 (7)	12,1 (2,8)
H(C4)	1,00	590 (14)	179 (15)	93 (15)	7,2 (5,7)	H(C3)	1,00	625 (7)	166 (7)	257 (7)	11,3 (2,7)
H(C5)	1,00	463 (15)	279 (16)	37 (14)	4,2 (5,4)	H(C4)	1,00	596 (7)	173 (7)	102 (7)	10,0 (0,5)
H(C6)	1,00	368 (14)	325 (13)	145 (16)	4,6 (5,4)	H(C5)	1,00	462 (7)	240 (7)	38 (7)	10,7 (2,6)
						H(C6)	1,00	321 (7)	318 (6)	156 (7)	11,6 (2,6)

La Fig. 2 reproduit la molécule du composé du plomb.

Dans les deux composés, les longueurs de liaisons $C\equiv C$ et $C-C$ observées pour les chaînes diyndyle (Tableau 2) restent voisines de celles décrites par Kobelt & Paulus (1974), Enkelmann (1977) et Mayerle & Clarke (1978) ($1,185 < C\equiv C < 1,190 \text{ \AA}$ et $1,382 < C-C < 1,430 \text{ \AA}$). Il est intéressant de noter que la longueur de liaison métal-carbone est quasiment insensible à la nature du radical porteur de l'atome de carbone, puisque dans chacun des composés, les liaisons $M-C$ (phényle) et $M-C$ (diyndyle) sont équivalentes. La longueur de liaison $Sn-C$ est comparable à celle décrite par Ahmed & Alexandrov (1970) dans le composé $Sn(C_6H_5)_4$ ($1,143 \text{ \AA}$). La variation de longueur observée entre $Sn-C$ et $Pb-C$ est en bon accord avec l'écart existant entre les rayons covalents des atomes d'étain ($r_{Sn} = 1,40 \text{ \AA}$) et de plomb ($r_{Pb} = 1,47 \text{ \AA}$) (Sanderson, 1967). La nature du métal central influe peu sur les caractéristiques de la chaîne diyndyle. La substitution Sn/Pb se traduit uniquement par une ouverture sensiblement plus grande de l'angle $C_6H_5-Pb-C_6H_5$ ($112,7^\circ$) que de $C_6H_5-Sn-C_6H_5$ ($111,0^\circ$), et par une fermeture de l'angle C_6H_5-Pb-C ($106,0^\circ$) par rapport à C_6H_5-Sn-C ($107,9^\circ$). On observe par ailleurs une légère modification dans l'orientation des phényle à l'intérieur de la molécule. En effet, l'angle θ entre les plans phényle et le plan $C(1)-M-C$ varie de $49,6^\circ$ pour le composé de l'étain, à $53,2^\circ$ pour celui du plomb. Enfin, il est intéressant de noter que les cycles benzéniques sont soumis à une agitation thermique moyenne plus élevée dans le cas de l'étain ($B \sim 8 \text{ \AA}^2$) que du plomb ($B \sim 5 \text{ \AA}^2$).

Si l'on étudie l'environnement d'un atome par ses voisins non liés (Tableau 3), il apparaît que les premiers voisins sont engagés aussi bien dans des interactions de

type intra- qu'intermoléculaires. Par ailleurs, on constate que les forces de van der Waals n'assurent dans ces composés qu'une cohésion cristalline très faible: en effet, les distances d'interactions intermoléculaires $M \cdots M$, $M \cdots C$ et $C \cdots C$ sont toujours supérieures aux valeurs données par Pauling (1960) et Bondi (1964) pour des contacts de van der Waals.

Le comportement des molécules de solvant incluses dans les cavités est sensiblement différent dans les deux composés: dans celui du plomb la molécule de dichlorométhane est totalement libre, puisqu'il n'existe aucun contact de van der Waals $Cl \cdots C$ avec les phényle entourant la cavité. Une telle remarque vient justifier la valeur élevée du facteur d'agitation

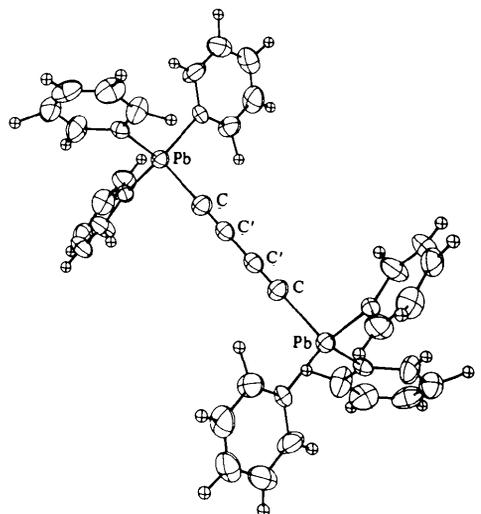


Fig. 2. Représentation de la molécule du composé du plomb.

Tableau 2. Longueurs (Å) et angles (°) de liaison

	$M = Sn$	$M = Pb$
$M-C(1)$	2,137 (6) Å	2,20 (1) Å
$M-C$	2,135 (3)	2,202 (8)
$C-C'$	1,175 (4)	1,19 (1)
$C'-C''$	1,395 (4)	1,41 (1)
$C(1)-C(2)$	1,40 (1)	1,36 (2)
$C(2)-C(3)$	1,42 (1)	1,39 (2)
$C(3)-C(4)$	1,35 (1)	1,34 (2)
$C(4)-C(5)$	1,34 (1)	1,35 (2)
$C(5)-C(6)$	1,43 (1)	1,40 (2)
$C(6)-C(1)$	1,38 (1)	1,39 (2)
$C(2)-H(C2)$	1,5 (1)	1,1 (2)
$C(3)-H(C3)$	1,2 (1)	0,9 (2)
$C(4)-H(C4)$	1,2 (1)	1,0 (2)
$C(5)-H(C5)$	1,2 (1)	1,2 (2)
$C(6)-H(C6)$	1,5 (1)	1,0 (2)
$C(1)-M-C(1^i)$	111,0 (3)°	112,7 (7)°
$C(1)-M-C(1^j)$	111,0 (3)	112,7 (7)
$C(1^i)-M-C(1^j)$	111,0 (3)	112,7 (7)
$C(1)-M-C$	107,9 (3)	106,0 (7)
$C(1^i)-M-C$	107,9 (3)	106,0 (7)
$C(1^j)-M-C$	107,9 (3)	106,0 (7)
$Sn-C-C'$	180,0 (0)	180,0 (0)
$C-C'-C''$	180,0 (0)	180,0 (0)
$M-C(1)-C(2)$	120 (1)	121 (2)
$M-C(1)-C(6)$	121 (1)	120 (2)
$C(1)-C(2)-C(3)$	119 (2)	120 (4)
$C(2)-C(3)-C(4)$	121 (2)	121 (4)
$C(3)-C(4)-C(5)$	120 (2)	120 (4)
$C(4)-C(5)-C(6)$	121 (2)	121 (4)
$C(5)-C(6)-C(1)$	119 (2)	119 (3)
$H(C2)-C(2)-C(1)$	140 (8)	115 (20)
$H(C2)-C(2)-C(3)$	101 (6)	122 (20)
$H(C3)-C(3)-C(2)$	118 (9)	122 (20)
$H(C3)-C(3)-C(4)$	120 (9)	117 (20)
$H(C4)-C(4)-C(3)$	114 (9)	120 (20)
$H(C4)-C(4)-C(5)$	125 (9)	121 (20)
$H(C5)-C(5)-C(4)$	113 (9)	127 (20)
$H(C5)-C(5)-C(6)$	125 (9)	108 (20)
$H(C6)-C(6)-C(5)$	128 (8)	123 (20)
$H(C6)-C(6)-C(1)$	113 (8)	118 (20)

Code de symétrie

(i)	$z,$	$x,$	y
(ii)	$y,$	$z,$	x
(iii)	$1-x,$	$1-y,$	$1-z$

Tableau 3. Environnement des atomes par leurs voisins non liés (Å)

Interactions	M...M	M...C			C...C	
		Métal–diynyle	Métal–phényle	Diynyle–diynyle	Diynyle–phényle	Phényle–phényle
Intramoléculaires	–	–	(1) 3,08 → 4,93 (2) 3,13 → 4,97	–	(1) 3,45 → 6,74 (2) 3,51 → 6,75	(1) 3,52 → 8,32 (2) 3,66 → 8,44
Intermoléculaires	(1) 8,39 → 9,58 (2) 8,25 → 9,51	(1) 7,97 → 8,57 (2) 7,81 → 8,44	(1) 4,75 → 10,4 (2) 4,68 → 10,7	(1) 9,51 → 10,47 (2) 9,39 → 10,33	(1) 3,98 → 10,5 (2) 3,91 → 10,5	(1) 3,81 → 10,7 (2) 3,75 → 10,7
Références	4,32 (Sn)		3,69 (Sn)			
Van der Waals	4,46 (Pb)		3,76 (Pb)		3,06	

Ecart types sur les distances: ≤0,02.

thermique de l'atome de chlore, bien que cet atome, contrairement à ce qu'on observe dans le composé de l'étain, ne soit soumis à aucun désordre. Par contre, dans le composé de l'étain, la molécule de chloroforme n'est plus totalement libre, puisqu'elle entre en interactions de van der Waals avec plusieurs phényle voisins. Les distances observées (3,03–3,52–2,91–3,15 Å) restent assez proches des valeurs théoriques données pour des contacts de van der Waals de ce type (3,30 Å) (Pauling, 1960).

La faible cohésion cristalline observée globalement pour ces deux composés permet de comprendre leur grande instabilité structurale à température ambiante.

Nous remercions MM F. Cesbron et B. Bachet pour leur contribution respective à la réalisation des analyses thermogravimétriques et des mesures diffractométriques.

Références

- AHMED, I. A. & ALEXANDROV, G. G. (1970). *Zh. Strukt. Khim.* **11**, 891–894.
- BAUGHMAN, R. H. (1977). *Contemporary Topics in Polymer Science*, Tome 2, édité par E. M. PIERCE & J. R. SCHAEFGEN, p. 205. New York: Plenum.
- BERTAULT, M., FAVE, J. L. & SCHOTT, M. (1979). *Chem. Phys. Lett.* **62**, 161–165.
- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHANCE, R. R. & PATEL, G. N. (1978). *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **16**, 859–882.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–323.
- ENKELMANN, V. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2842–2846.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
- KOBELT, V. D. & PAULUS, E. F. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 232–234.
- MAYERLE, J. J. & CLARKE, T. C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 143–147.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 263. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1362–1373.
- SANDERSON, R. T. (1967). *Inorganic Chemistry*, p. 74. New York: Reinhold.
- WEGNER, G. (1977). *Pure Appl. Chem.* **49**, 443–454.
- WEGNER, G. (1978). *Proceedings of the NATO ASI on Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals*, édité par H. G. KELLER, p. 297. New York: Plenum.