

Complexe Naphtalène–Dianhydride d'Acide Pyromellitique.

I. Transition Ordre–Désordre et Structure Basse Température de la Forme Orange

PAR M. LE BARS-COMBE ET J. LAJZÉROWICZ-BONNETEAU

Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Laboratoire de Spectrométrie Physique, Boîte Postale n° 53, 38041 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 1 septembre 1980, accepté le 24 février 1981)

Abstract

At 188 K crystals of the orange form of the weak π - π^* charge-transfer complex of naphthalene–pyromellitic dianhydride ($C_{10}H_8 \cdot C_{10}H_2O_6$) undergo an abrupt, reversible order–disorder phase change, with a tripling of the b cell parameter. The structure at 153 K was refined to a final R index of 0.086 for 2117 reflexions [$a = 8.481$ (2), $b = 21.164$ (10), $c = 12.995$ (4) Å, $\beta = 99.43$ (6)°, $P2_1/c$, $Z = 6$]. There are two types of stacks of alternating naphthalene and pyromellitic dianhydride molecules, one with molecules on inversion centers, the other without; the orientation of naphthalene is different in the two types. In the room-temperature phase both orientations occur on each site with different occupancy factors of about $\frac{2}{3}$ and $\frac{1}{3}$. Heat capacities, wide-line NMR and the thermal evolution of lattice parameters have been studied. The disorder at room temperature is dynamic.

Introduction

Le naphtalène–dianhydride d'acide pyromellitique (N–PMDA), complexe moléculaire à faible transfert de charge de type π - π^* , cristallise sous deux formes très différentes, l'une jaune, l'autre orange, dont les structures à température ambiante ont été publiées (Le Bars-Combe, Chion & LajzérówicZ-Bonneteau, 1979).

Dans les deux formes la structure est formée de piles mixtes naphtalène, PMDA, naphtalène..., le recouvrement des molécules dans ces piles étant cependant différent. Dans la forme jaune, les piles se déduisent les unes des autres par les translations du réseau et les molécules sont pratiquement perpendiculaires à l'axe des piles. Dans la forme orange, les molécules sont inclinées d'environ 60° sur l'axe des piles; les piles se déduisent les unes des autres par des axes hélicoïdaux 2_1 (Fig. 1).

Enfin, la forme jaune est ordonnée, la forme orange désordonnée: sur un même site, les molécules de naphtalène occupent deux positions coplanaires faisant entre elles un angle de 40°, de taux d'occupation respectifs 0,29 (1) et 0,72 (1).

A 188 K la forme orange présente un changement de phase avec passage à une structure ordonnée. Nous avons étudié les réorientations moléculaires relatives à ce changement de phase à différents points de vue: calorimétrie différentielle adiabatique, résonance magnétique nucléaire, diffraction de rayons X.

De nombreux cristaux de complexes moléculaires π présentent un désordre d'orientation au niveau de la molécule donneur d'électrons. Un changement de phase a parfois été détecté lors du refroidissement. Mais très peu de structures basse température ont été résolues: pyrène–PMDA (Herbstein & Synman, 1969) et *s*-trinitrobenzène–cycl[322]azine (Hanson, 1978).

Etude du changement de phase

Calorimétrie

L'analyse thermique différentielle a permis de détecter un changement de phase par la présence d'un pic réversible vers 188 K.

Des mesures ont alors été faites sur un calorimètre différentiel à compensation de puissance (DSC) et montée linéaire en température au centre d'études nucléaires de Grenoble (Bonjour, 1967). Un échantillon de 66 mg de petits cristaux de N–PMDA est mis dans une capsule d'aluminium, scellée sous un vide de $\sim 10^{-1}$

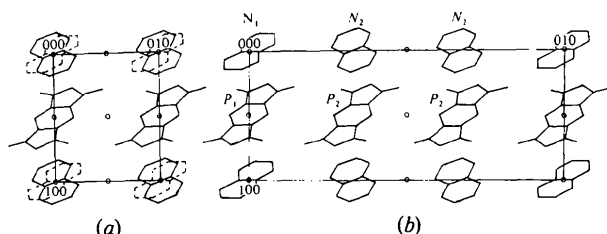


Fig. 1. N–PMDA orange: projection sur le plan (001) des molécules de cote $z \sim 0$. o: centres de symétrie. (a) Structure RT: les deux orientations possibles des molécules de naphtalène sont représentées (en pointillés, celle de taux d'occupation 0,29). (b) Structure LT: le paramètre b triple, la structure est ordonnée.

Pa. Cette capsule et une autre identique, de même poids (à quelques μg près), servant de référence, sont ensuite placées dans le calorimètre. Le tout est alors refroidi dans un cryostat jusqu'à la température de l'azote liquide en utilisant l'hélium comme gaz d'échange thermique. Pendant toute l'expérience, les deux capsules sont maintenues à la même température et entourées d'un écran à température asservie afin que les échanges soient adiabatiques. L'enregistrement donne directement les variations d'énergie fournie à l'échantillon en fonction de la température. La surface enserrée sous un pic de la courbe est directement proportionnelle à la variation d'enthalpie, la constante de proportionnalité étant indépendante de la température.

En augmentant la température depuis 90 jusqu'à 290 K à la vitesse de 2° min^{-1} , on n'observe qu'un seul pic endothermique très net à 188 K, reproductible, correspondant à une variation d'enthalpie $\Delta H = 562 \text{ J mol}^{-1}$ soit à une variation d'entropie $\Delta S = 2,97 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (à 3% près). Cette valeur est la même que celle mesurée de manière très approchée, par Boerio-Goates, Westrum & Fyfe (1978) pour un composé de même type, le naphthalène-tétracyanobenzène (N-TCNB) isomorphe par ailleurs de la forme jaune du N-PMDA. L'interprétation en était la mise en mouvement des molécules de naphthalène entre deux sites séparés par un angle de 34° . Les courbes de la chaleur spécifique en fonction de la température sont cependant très différentes: alors que pour le N-TCNB la courbe s'écarte lentement de la ligne de base sur un écart en température de 40° , pour le N-PMDA au contraire, le pic observé en DSC s'étend sur 4° seulement.

La transition est donc brutale, ce que confirme l'étude aux rayons X.

Rayons X

Un cliché d'oscillation autour de l'axe [010] effectué à 160 K révèle des tâches de surstructure correspondant à un triplement du paramètre b . Une analyse sur chambre de précession des plans réciproques perpendiculaires à l'axe [100] montre que le groupe d'espace de la forme basse température (LT) est $P2_1/c$ avec $Z = 6$. La Fig. 2 donne l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température. A la transition, la variation relative de volume est $\Delta V/V < 5\%$.

La variation de l'intensité d'une tâche de surstructure en fonction de la température montre que la transition est nette, l'intensité tombant à zéro dans un intervalle de température de quelques degrés. En dessous de la transition, la largeur à mi-hauteur des raies de structure reste constante et tout à fait comparable à celle des raies de Bragg.

Afin de préciser la nature du désordre observé dans la forme ambiante (RT), un échantillon de poudre a été testé en RMN sur un spectromètre CAMECA 250 MHz, en bande large $30 \times 10^{-4} \text{ T}$, de

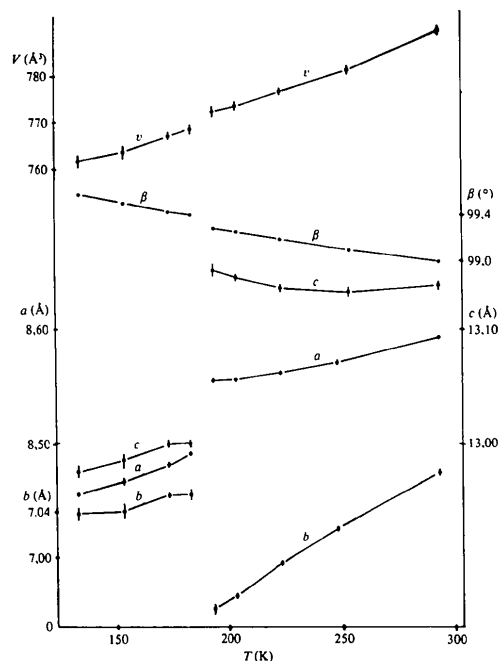


Fig. 2. Evolution des paramètres de maille et du volume en fonction de la température. Le paramètre b et le volume sont divisés par trois dans la forme LT pour les ramener à l'échelle de la forme RT. Les valeurs numériques ont été affinées à partir des mesures faites sur 14 réflexions. Les barres d'erreurs représentent $\pm 3\sigma$.

168 à 300 K. Entre 178 et 233 K, il se produit un rétrécissement de 25% de la largeur de raie ΔH . On peut en conclure qu'à température ambiante, les molécules de naphthalène effectuent des sauts de 40° entre les positions désordonnées, et que cette dynamique cesse lorsque la température décroît pour laisser place à une structure LT ordonnée. Il ne semble pas, par comparaison avec d'autres études RMN sur des composés du même type (Fyfe, Harold-Smith & Ripmeester, 1976) et vue la faiblesse relative de l'effet de rétrécissement de ΔH qu'il y ait à température ambiante réorientation complète des molécules de naphthalène.

Conclusion

Ce qui précède montre donc que l'on est en présence d'une transition ordre-désordre. C'est ce que confirme et précise l'étude de la structure LT qui suit: les molécules de naphthalène d'orientation différente et dont les taux d'occupation à température ambiante sur un même site sont proches de $\frac{1}{3}$ et $\frac{2}{3}$ s'ordonnent respectivement les unes en position spéciale sur un centre de symétrie et les autres en position générale.

Le groupe d'espace des cristaux LT est un sous groupe isosymbolique d'indice 3 de la forme RT; cette éventualité avait bien été prévue dans le cadre général des transitions isosymboliques: Billiet (1973), Bertaut & Billiet (1979). On peut donc prévoir l'existence dans

la forme LT de domaines 'antiphases', plus précisément de trois types de domaines dont les mailles sont translattées de $\pm b/3$ les unes par rapport aux autres. Le triplement du paramètre b fait que le passage désordre-ordre s'accompagne d'une perte d'éléments de symétrie, en particulier de centres d'inversion.

Détermination de la structure LT

Etude expérimentale

Le cristal étudié, enfermé dans un tube au borate de lithium, scellé, avait pour dimension maximale 0,3 mm. Les intensités de 2600 réflexions indépendantes correspondant à $\sin \theta/\lambda < 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ ont été mesurées à 153 K sur diffractomètre automatique quatre cercles Philips, en utilisant la raie du $\text{Cu K}\alpha$. La méthode de mesure ω scan a été utilisée, avec une largeur de mesure de $1,20^\circ$, une vitesse de balayage de $0,03 \text{ s}^{-1}$. Aucune correction d'absorption n'a été faite.

Données cristallographiques

Elles sont contenues dans le Tableau 1 où nous rappelons également les résultats obtenus à température ambiante.

Affinement

La numérotation des atomes est donnée dans les Figs. 3 et 4. Nous sommes partis d'un modèle résultant directement de la structure de la forme RT, soit:

Une molécule de naphthalène en position spéciale $\bar{1}$ (0,0,0) de paramètres d'orientation égaux à ceux de la molécule de taux d'occupation 0,29 dans la forme RT, appelée N_1 .

Une molécule de naphthalène en position générale, placée au départ en $0, \frac{1}{3}, 0$ de paramètres égaux à ceux de la molécule de taux d'occupation 0,72 dans la forme RT, appelée N_2 .

Une molécule de PMDA en position spéciale $\bar{1}$ ($\frac{1}{2}, 0, 0$), notée P_1 .

Une molécule de PMDA en position générale, placée au départ en $\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, 0$ ayant mêmes paramètres d'orientation que la précédente, notée P_2 .

Tableau 1. *Données cristallographiques*

$\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_6$, forme orange, $M_r = 346$.

Groupe d'espace	RT (293 K)	LT (153 K)
Z	2	6
a (Å)	8,582 (4)	8,481 (2)
b (Å)	7,074 (4)	21,164 (10)
c (Å)	13,135 (5)	12,995 (4)
β (°)	98,87 (5)	99,43 (6)
V (Å ³)	788 (1)	2301,3 (21)
D_c (Mg m ⁻³)	1,458 (2)	1,498 (1)

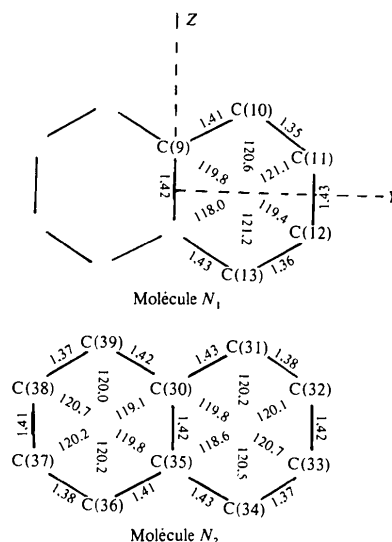


Fig. 3. Numérotation des atomes, axes propres, distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) pour les molécules de naphthalène (écarts standards: 0,01 Å sur les distances, 0,7° sur les angles).

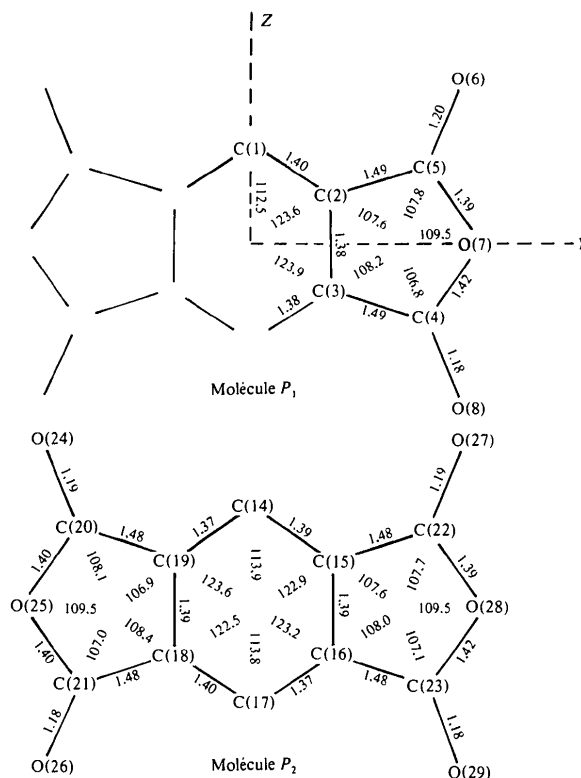


Fig. 4. Molécules de PMDA ($\sigma = 0,01 \text{ \AA}$ sur les distances, 0,7° sur les angles).

L'affinement a d'abord été mené en quatre blocs moléculaires, atomes d'hydrogène compris, puis en atomes indépendants, atomes d'hydrogène non compris. L'agitation thermique a été analysée à l'aide

des tenseurs moléculaires **TLS** (programme *ORION*: André, Fourme & Renaud, 1971).

Résultats de l'affinement

Nombre de réflexions utilisées: 2117 [seules les réflexions significatives correspondant à $I > 2\sigma(I)$ ont été utilisées].

Origine des facteurs de diffusion: *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) sauf pour les atomes d'hydrogène (Stewart, Davidson & Simpson, 1965).

Nombre total de paramètres: 182, dont 117 paramètres de position et 64 paramètres d'agitation

thermique (12 pour les deux couples **T**, **L**, 20 pour les deux couples **TLS**).

Indice de reliabilité $R = 0,086$ [$R = (\sum |F_o - F_c|^2 / \sum |F_o|^2)^{1/2}$, pondération unitaire].

Les coordonnées cristallographiques des atomes sont données dans le Tableau 2. L'analyse des tenseurs d'agitation thermique **T** et **L** se trouve dans le Tableau 3.*

* Les listes des facteurs de structure, et les données concernant les tenseurs **T**, **L**, **S** ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36079: 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.

Tableau 2. Coordonnées cristallographiques ($\times 10^4$)

Pour les notations des atomes, voir Figs. 3 et 4.

	x	y	z		x	y	z
C(1)	4913 (9)	611 (3)	-530 (5)	C(9)	22 (9)	285 (3)	-289 (5)
C(2)	5626 (10)	71 (3)	-877 (5)	C(10)	-658 (10)	844 (3)	46 (5)
C(3)	5724 (10)	-501 (3)	-362 (5)	C(11)	-1350 (10)	841 (4)	915 (6)
C(4)	6579 (10)	-956 (4)	-951 (6)	C(12)	-1391 (10)	278 (4)	1524 (5)
C(5)	6382 (10)	-10 (4)	-1831 (6)	C(13)	-748 (9)	-267 (3)	1213 (5)
O(6)	6501 (7)	348 (2)	-2528 (4)	H(C10)	-635	1272	-404
O(7)	6985 (7)	-622 (2)	-1820 (4)	H(C11)	-1859	1266	1174
O(8)	6917 (7)	-1493 (2)	-811 (4)	H(C12)	1927	286	2203
H(C1)	4774	1023	-949	H(C13)	-771	-695	1660
C(14)	4751 (9)	4001 (3)	-358 (5)	C(30)	-268 (10)	3678 (3)	154 (5)
C(15)	5495 (9)	3494 (3)	-756 (5)	C(31)	-1054 (10)	3898 (3)	977 (6)
C(16)	5713 (9)	2909 (3)	-253 (5)	C(32)	-1281 (10)	3496 (4)	1774 (6)
C(17)	5178 (10)	2778 (3)	666 (5)	C(33)	-713 (10)	2863 (4)	1789 (6)
C(18)	4430 (9)	3290 (3)	1068 (5)	C(34)	55 (10)	2642 (3)	1009 (6)
C(19)	4227 (9)	3873 (3)	562 (5)	C(35)	310 (9)	3049 (3)	169 (5)
C(20)	3406 (10)	4292 (4)	1218 (6)	C(36)	1124 (10)	2838 (4)	-630 (6)
C(21)	3747 (10)	3332 (4)	2048 (6)	C(37)	1345 (10)	3241 (4)	-1430 (6)
C(22)	6152 (10)	3443 (4)	-1745 (6)	C(38)	781 (10)	3870 (4)	-1443 (6)
C(23)	6512 (10)	2482 (4)	-907 (6)	C(39)	11 (10)	4090 (4)	-661 (6)
O(24)	2999 (7)	4829 (2)	1107 (4)	H(C31)	-1483	4376	964
O(25)	3108 (7)	3943 (2)	2086 (4)	H(C32)	-1885	3659	2377
O(26)	3661 (7)	2961 (3)	2716 (4)	H(C33)	-903	2557	2411
O(27)	6180 (7)	3816 (2)	-2434 (4)	H(C34)	488	2164	1032
O(28)	6782 (7)	2836 (2)	-1793 (4)	H(C36)	1548	2355	-619
O(29)	6922 (7)	1947 (2)	-800 (4)	H(C37)	1950	3071	-2032
H(C14)	4560 (7)	4427	-747	H(C38)	968	4173	-2066
H(C17)	5342	2350	1045	H(C39)	-422	4567	-687

Tableau 3. Analyse des tenseurs **T** et **L** d'agitation thermique

Les axes locaux sont définis sur les Figs. 3 et 4. Les valeurs propres sont en Å pour **T** ($\sigma \sim 0,03$ Å) et en degrés pour **L** ($\sigma \sim 0,5^\circ$).

	Valeurs propres	N_1 Angles avec axes locaux ($^\circ$)			Valeurs propres	N_2 Angles avec axes locaux ($^\circ$)			Valeurs propres	P_1 Angles avec axes locaux ($^\circ$)			Valeurs propres	P_2 Angles avec axes locaux ($^\circ$)		
		X	Y	Z		X	Y	Z		X	Y	Z		X	Y	Z
T	0,10	7	85	85	0,12	5	93	86	0,09	57	69	40	0,11	14	80	81
	0,14	83	36	55	0,14	87	85	15	0,13	56	58	50	0,12	83	19	72
	0,16	89	55	35	0,16	86	15	86	0,15	51	39	85	0,15	78	74	20
L	1,5	70	48	48	1,7	61	70	36	0,8	75	98	17	2	70	77	24
	2,3	51	68	47	2,4	68	41	57	1,1	52	42	74	2,3	20	83	71
	2,9	45	50	73	4,4	38	56	76	2,5	49	42	84	2,9	88	14	76

Description de la structure

Conformation des molécules

L'écart entre les paramètres géométriques de la forme LT et de la forme RT est inférieur à 3σ . Pour les molécules de naphthalène, les écarts avec les valeurs trouvées à 123 K par Ponomarev, Filipenko & Atovmyan (1976) restent dans la limite des 2σ . Les molécules de naphthalène sont planes. Pour celles de PMDA, les atomes qui s'écartent le plus des plans moyens sont ceux d'oxygène (voir Tableau 4). Les résultats respectent dans la limite de σ pour les molécules de naphthalène, de 2σ pour les molécules de PMDA la symétrie $2/m$ attendue.

Arrangement des molécules

La structure est ordonnée en deux types de piles d'axe [100] le long desquelles alternent de manière classique les molécules de naphthalène et de PMDA (Fig. 1).

Un premier type de piles ne contient que des molécules en position spéciale $\bar{1}$ (deux piles par maille, naphthalènes en positions dites N_1). Le deuxième ne contient que des molécules en position générale (quatre piles par maille, naphthalène en positions dites N_2).

On passe ainsi de façon tout à fait logique de la structure RT à la structure LT, les molécules de naphthalène se bloquant suivant une même orientation

Tableau 4. Plans moyens moléculaires

(1) Equations des plans moléculaires N_1 , N_2 , P_1 , P_2 et déviations des atomes (Å) (écarts types moyens entre 0,007 et 0,009 Å pour C et O). $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ sont les cosinus directeurs relatifs aux axes a , b , c * respectivement. d est la distance de l'origine au plan. Les astérisques dénotent les atomes n'ayant pas servi à définir le plan.

	N_1	N_2	P_1	P_2			
α_1	0,801	0,798	0,799	0,815			
α_2	0,239	0,291	0,289	0,308			
α_3	0,548	0,528	0,526	0,492			
d (Å)	0,0	2,173	3,384	5,686			
C(9)	-0,005	C(30)	0,018	C(1)	-0,048	C(14)	-0,028
C(10)	-0,003	C(31)	-0,002	C(2)	-0,026	C(15)	-0,032
C(11)	0,007	C(32)	-0,005	C(3)	-0,002	C(16)	-0,030
C(12)	-0,004	C(33)	-0,008	C(4)	-0,006	C(17)	0,005
C(13)	-0,001	C(34)	0,004	C(5)	-0,008	C(18)	0,007
H*(C10)	0,005	C(35)	0,007	O(6)	0,042	C(19)	-0,003
H*(C11)	0,000	C(36)	-0,009	O(7)	-0,048	C(20)	-0,006
H*(C12)	-0,005	C(37)	-0,001	O(8)	0,023	C(21)	0,005
H*(C13)	-0,006	C(38)	0,000	H*(C1)	0,005	C(22)	-0,002
		C(39)	-0,011			C(23)	-0,007
		H*(C31)	0,001			O(24)	-0,024
		H*(C32)	-0,002			O(25)	0,032
		H*(C33)	-0,006			O(26)	0,002
		H*(C34)	-0,006			O(27)	0,049
		H*(C36)	-0,001			O(28)	-0,020
		H*(C37)	-0,002			O(29)	0,009
		H*(C38)	0,002			H*(C1)	0,003
		H*(C39)	-0,009			H*(C17)	-0,001

(2) Angles ($^\circ$) des plans des molécules N_1, N_2, P_1, P_2 avec l'axe de la pile [100]: 61,8 (8); 60,9 (8); 61,1 (6); 62,2 (4).

(3) Angles entre plans ($^\circ$): N_1, N_2 ; 3,2 (6); P_1, P_2 ; 2,4 (5); N_1, P_1 ; 3,2 (5); N_1, P_2 ; 5,2 (5); N_2, P_1 ; 0,2 (9); N_2, P_2 ; 2,5 (8).

(4) Distances entre plans (Å), comptée depuis le centre de gravité de la première molécule citée ($\sigma \sim 0,02$ Å): $N_2 \cdots P_2$; 3,40; $N_1 \cdots P_1$; 3,38; $N_1 \cdots N_1$; 6,79; $P_1 \cdots P_1$; 6,77; $P_2 \cdots P_2$; 6,90; $N_2 \cdots N_2$; 6,75.

dans une même pile. C'est un résultat différent de celui des deux surstructures déjà mentionnées dans l'*Introduction* (pyrène-PMDA et *s*-trinitrobenzène-cycl-[322]azine) où chaque pile contient des molécules donneurs d'électrons de plusieurs orientations.

Par rapport à la forme RT plus symétrique, les écarts sont faibles; déplacements des centres de gravité des molécules par rapport aux anciens centres de symétrie inférieurs à 0,02 Å, rotations des molécules de PMDA les unes par rapport aux autres d'angles inférieurs à 3° , angles de N_1 et N_2 égal à 38° au lieu de 40° dans la forme désordonnée (Tableau 4).

Le recouvrement des molécules de naphthalène et de PMDA dans une même pile est tout à fait semblable à celui de la forme RT: dans les deux types de piles, ce recouvrement n'intéresse qu'un cycle du naphthalène.

Dans une même pile, les molécules sont pratiquement parallèles, les angles entre plans moyens des molécules varient de 0,2 à $5,2^\circ$ (Tableau 4). Les contacts courts dans les piles ont lieu entre carbones: $C \cdots C < 3,4$ Å pour $C(9) \cdots C(4) = 3,37$ (1); $C(13) \cdots C(3) = 3,37$ (1) Å. Les contacts courts entre piles ont lieu entre carbone et oxygène: $C \cdots O < 3,1$ Å ou $O \cdots O < 3,1$ Å pour $C(4) \cdots O(27) = 2,910$ (9); $C(20) \cdots O(6) = 2,948$ (9); $C(23) \cdots O(26) = 2,912$ (9); $O(7) \cdots O(27) = 2,945$ (8) Å.

Agitation thermique

Les valeurs propres des huit tenseurs de translation et de libration, inférieures aux valeurs RT, montrent que les agitations thermiques sont relativement isotropes et du même ordre de grandeur pour toutes les molécules (Tableau 3).

Discussion

L'étude RMN a permis de conclure que le désordre d'orientation de la forme RT était bien de nature dynamique. Dans l'article suivant, on verra que les calculs d'énergie potentielle ainsi que les valeurs des barrières d'énergie de réorientation permettent de conclure dans le même sens.

On peut comparer la valeur $\Delta S = 2,97$ J mol $^{-1}$ K $^{-1}$, de la variation d'entropie lors du changement de phase avec la valeur théoriquement attendue: $\Delta S = -R \sum_i p_i \ln p_i$, où p_i représente le taux d'occupation de la molécule i sur son site désordonné. Avec les valeurs trouvées pour p_i à température ambiante $p_1 = 0,29$ et $p_2 = 0,72$ on trouve $\Delta S = 5$ J mol $^{-1}$ K $^{-1}$. Le calcul ne prenant pas en compte les corrélations entre les orientations des molécules de naphthalène voisines, il est normal de trouver une valeur expérimentale inférieure à la valeur théorique. Ces corrélations pourraient se traduire par de la diffusion sur des clichés de diffraction X, juste au-dessus de la température de transition.

Nous remercions J. Duran qui a synthétisé les cristaux au laboratoire IBM de San José (Californie, USA).

Références

- ANDRÉ, D., FOURME, R. & RENAUD, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2371–2380.
- BERTAUT, E. F. & BILLIET, Y. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 733–745.
- BILLIET, Y. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 327–334.
- BOERIO-GOATES, J., WESTRUM, E. & FYFE, C. (1978). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **48**, 209–218.
- BONJOUR, E. (1967). Rapport CEA R 3181, Commissariat à l'Énergie Atomique, Gif-sur-Yvette.
- FYFE, C. A., HAROLD-SMITH, D. & RIPMEESTER, J. (1976). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **72**, 2269–2282.
- HANSON, A. W. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2195–2200.
- HERBSTEIN, F. H. & SYNMAN, J. A. (1969). *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, **264**, 635–662.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- LE BARS-COMBE, M., CHION, B. & LAJZÉROWICZ-BONNETEAU, J. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 913–920.
- PONOMAREV, V. I., FILIPENKO, O. S. & ATOVMIAN, L. O. (1976). *Kristallografiya*, **21**, 392–394.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1712–1715

Hydroxy-17 β Méthoxy-11 β Méthyl-18 Nor-19 Pregnadiène-4,9 Yne-20 One-3*

PAR J. DELETRÉ, G. LEPICARD, E. SURCOUF ET J.-P. MORNON

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, Tour 16,
4 place Jussieu, 74230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 18 décembre 1979, accepté le 24 février 1981)

Abstract

Crystals of $C_{22}H_{28}O_3$ are orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, $a = 20.266$ (4), $b = 19.262$ (4), $c = 13.484$ (3) Å, $Z = 12$, $d_c = 1.20$ Mg m $^{-3}$. The structure was solved by direct methods. Full-matrix least-squares refinement, with identical weights, converged at $R = 0.062$, $R_w = 0.062$ for 5254 observed reflexions. The three independent molecules are less curved than in a previous crystal form. Molecule *A* is affected by a *trans* conformation of ring *B* associated with an inversion of the *A*-ring conformation.

Introduction

Une autre forme cristalline ($P2_12_12_1$, $Z = 4$) du présent stéroïde (RU2657) a été précédemment décrite (Mornon, Lopicard & Deletré, 1974). Les cristaux se présentent sous la forme de polyèdres jaunes fondant à 436 K (ceux de la première forme ont un point de fusion proche de 430 K). Un cristal de 0,6 × 0,5 × 0,4 mm a été employé.

Les mesures d'intensité ont été effectuées sur un diffractomètre Philips PW1100 avec la longueur d'onde Cu *K* α . Seules les intensités ont été mesurées, le fond

continu résultant d'une série unique de mesures en fonction de l'angle θ .

Les conditions générales de mesures des intensités diffractées, de détermination du modèle initial, d'affinement et d'analyse de ce modèle sont décrites par ailleurs (Deletré, Mornon & Lopicard, 1980).

Contrairement à la structure cristalline $P2_1$, $Z = 6$ de RU2715 (Mornon, Lopicard & Deletré, 1982), qui possède une complexité analogue, la structure cristalline de RU2657 $P2_12_12_1$, $Z = 12$, a été déterminée aisément à l'aide de *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). L'affinement a permis de mettre en évidence un phénomène de désordre affectant les atomes C(6) et C(7) de la molécule *A*. Les deux composantes C(6)' et C(6)'' ont été isolées sur série-différence et affinées séparément avec un facteur thermique isotrope. C(7)' et C(7)'', étant plus proches l'un de l'autre, ont été obtenus (sans affinement) par recherche de positions assurant des valeurs correctes aux longueurs de liaisons et angles de valence les faisant intervenir (Fig. 1). La plupart des atomes d'hydrogène ont été repérés sur série-différence, les autres et notamment ceux des groupes hydroxyles ont été positionnés théoriquement. Pour ces derniers, c'est la position rendant maximum l'angle O—H...O' de la liaison hydrogène associée en tournant le groupe OH autour de l'axe C—O avec les caractéristiques (O—H =

* Conformations Cristallines d'Hormones Stéroïdes de Synthèse. XXII. Partie XXI: Lopicard, Mornon & Deletré (1981).