

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 07:55

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Transition Ordre-Désordre d'Orientation dans le 1,2,3-Trichloro-4,5,6-Triméthylbenzène I. Structure Cristalline á 298 K

R. Fourme^a, M. Renaud^a & D. Andre^a

^a Laboratoire de Chimie Physique de l'Université, Paris VI 91-Orsay, France

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: R. Fourme, M. Renaud & D. Andre (1972): Transition Ordre-Désordre d'Orientation dans le 1,2,3-Trichloro-4,5,6-Triméthylbenzène I. Structure Cristalline á 298 K, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 17:3, 209-221

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407208083169>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be

independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Transition Ordre–Désordre d'Orientation dans le 1,2,3-Trichloro- 4,5,6-Triméthylbenzène I. Structure Cristalline à 298 K

R. FOURME, M. RENAUD et D. ANDRE

Laboratoire de Chimie Physique de l'Université Paris VI
91–Orsay, France.

Received May 10, 1971

Abstract—The disordered crystal structure of 1,2,3-trichloro-4,5,6-trimethylbenzene at 298 K has been solved by single crystal X-ray diffraction methods. The unit cell is monoclinic, $P2_1/c$, $Z = 2$. There is an evidence from NMR measurements, that the molecules can reorient about their pseudo-hexad axis; we have found that they can occupy only six orientations corresponding to their steric symmetry. A group refinement of the molecular packing and a rigid-body analysis of the thermal motion have been performed.

The molecular motions are probably strongly correlated along the unique axis b of the cell.

1. Introduction

Des études de relaxation diélectrique^(1,2) et de résonance magnétique nucléaire^(3–5) ont montré que les molécules des dérivés hexasubstitués chlorométhylés du benzène se réorientent, dans l'état solide, autour d'un axe normal au plan du cycle. La rotation n'est pas libre : les molécules occupent un nombre discret de positions privilégiées,^(6–12) le passage de l'une à l'autre s'effectuant par des sauts aléatoires très brefs, comme dans le modèle de Frenkel.⁽¹³⁾

Le 1,2,3-trichloro-4,5,6-triméthylbenzène (TCTMB), dérivé le plus polaire de cette série, présente une transition de phase d'ordre supérieur à un. Cette transition a été observée à l'aide de diverses techniques^(5,14–17) et une interprétation quantitative a pu en être donnée.^(15,16) Le présent article est relatif à l'analyse de la structure cristalline désordonnée du TCTMB à 298 K. Un autre article† est

† Ce journal

consacré à l'étude de la transition de phase et à la description de la structure ordonnée du même composé à 173 K.

2. Données Expérimentales

La synthèse du TCTMB a été effectuée par chloration directe du prehnitène et du 1,2,3-triméthylbenzène.† Des aiguilles ont été obtenues par recristallisation dans l'hexane; leur direction d'allongement coïncide avec l'axe b de la maille.

Le TCTMB cristallise à 298 K dans le système monoclinique: $a = 8,22$ (2) Å, $b = 3,88$ (2) Å, $c = 17,16$ (6) Å, $\beta = 119,33^\circ$ (15).

Le groupe d'espace est $P2_1/c$; la maille contient deux molécules. Les réflexions intégrées des strates $h0l$ à $h4l$ ont été enregistrées à l'aide du rayonnement $\text{CuK}\alpha$ et d'une chambre de Weissenberg réglée en équinclinaison. Les intensités ont été mesurées au densitomètre puis corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.

3. Recherche d'une Structure Approchée

Le nombre de molécules étant de deux seulement, le groupe $P2_1/c$ impose que la molécule possède—au moins statistiquement—une densité électronique centrosymétrique; la structure est donc désordonnée. Compte-tenu des résultats acquis antérieurement pour des dérivés similaires tels le 1,2-dichloro-3,4,5,6-tétraméthylbenzène⁽⁶⁾ ou le 1,2,4-trichloro-3,5,6-triméthylbenzène,⁽¹⁰⁾ l'hypothèse de départ fut que les atomes de chlore et les groupes méthyl sont distribués au hasard parmi trois sites, cristallographiquement non équivalents (notés $X1$, $X2$, $X3$). Chaque site de la molécule "moyenne" est occupé par un groupement de $(9+17)/2 = 13$ électrons, dont le facteur de diffusion est, pour chaque valeur de $\sin \theta/\lambda$, la demi-somme des facteurs de diffusion d'un atome de chlore et d'un groupe méthyl.

La projection de la fonction de Patterson selon $[010]$ peut être alors aisément interprétée et conduit à un modèle structural approximatif caractérisé par un facteur résiduel R de 0,30.‡ Nous avons

† Synthèse effectuée par N. Dat-Xuong (Institut de Chimie des Substances Naturelles 91-GIF sur YVETTE, France).

‡ $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, où F_o et F_c sont les facteurs de structure observés et calculés.

ensuite effectué un affinement par une méthode de moindres carrés des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope qui permet d'améliorer le résiduel mais entraîne des déformations peu plausibles du cycle benzénique. Si l'on considère les taux d'occupation des substituants dans les sites comme autant de paramètres variables, l'affinement montre que tous les sites sont occupés avec le même probabilité.

4. Affinement par Groupe Rigide

Un affinement des coordonnées individuelles des atomes ou des substituants n'a que peu de signification physique: la densité électronique obtenue par synthèse de Fourier résulte en effet de la superposition de la densité électronique de la molécule dans six orientations différentes. Il est plus rigoureux de procéder à un affinement par groupe rigide, qui consiste à optimiser les paramètres décrivant la position et l'orientation dans la maille d'un modèle moléculaire. Compte tenu des remarques précédentes, nous avons retenue un modèle plan, de symétrie D_{6h} , les liaisons carbone-carbone du cycle benzénique étant égales à 1,395 Å, les distances carbone-substituant à 1,679 Å;† il a été substitué à la molécule déformée résultant du traitement précédent. L'affinement a été effectué à l'aide du programme ORION, écrit pour ordinateur UNIVAC 1108 et décrit par ailleurs.⁽¹⁸⁾ Le centre de symétrie de la molécule moyenne coïncidant avec l'origine de la maille, les paramètres de translation du groupe rigide sont fixés. Ont donc été simultanément optimisés: les paramètres de rotation, les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et des substituants. Le schéma de pondération adopté au cours de la minimisation est celui préconisé par Cruickshank.⁽¹⁹⁾ Après quatre cycles, $R = 0,08$. Les écarts-type sur les paramètres de rotation sont de l'ordre de 0,08°. Les coordonnées des atomes et des substituants du groupe rigide sont des fonctions de ces paramètres et leur variance peut être calculée à l'aide de l'expression classique donnée par Busing, Martin et Levy.⁽²⁰⁾ On notera que dans ce calcul toute erreur sur le

† Cette distance représente la moyenne pondérée des distances C-Cl et C-CH₃.

modèle introduit est négligée et que l'incertitude sur la position des substituants n'a qu'une valeur purement indicative.

Les coordonnées obtenues sont regroupées dans le Tableau 1.

5. Analyse de l'Agitation Thermique

L'affinement par groupe permet d'obtenir les coordonnées des amas de densité électronique de la molécule moyenne, donc les coordonnées des sites occupés, soit par les atomes de carbone du cycle benzénique, soit par les substituants. Les coefficients d'agitation thermique anisotrope d'un site (Tableau 2) décrivent le déplacement quadratique moyen des atomes occupant aléatoirement le site considéré.

L'examen du Tableau 3 et d'une représentation stéréoscopique de la molécule moyenne (Fig. 1) suggère que les molécules effectuent, autour de leurs positions moyennes, des oscillations de grande amplitude.

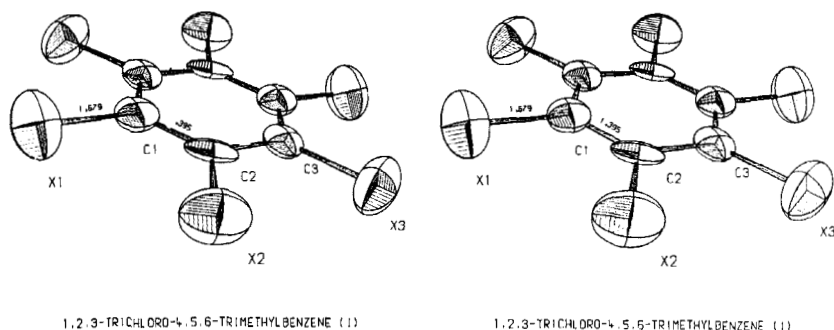


Figure 1. Représentation stéréoscopique de la molécule moyenne tracée à l'aide du programme ORTEP⁽²¹⁾.

Ces observations nous ont conduits à tenter l'analyse de l'agitation thermique dans l'approximation du modèle rigide. Ce traitement est appliqué à la molécule moyenne, seule accessible expérimentalement. Cette dernière étant centrosymétrique, ses déplacements peuvent être représentés par deux tenseurs symétriques T et ω relatifs respectivement aux mouvements de translation du centre de gravité et de libration autour de ce centre. Les composantes des tenseurs sont obtenues par une méthode de moindres carrés à partir des paramètres d'agitation thermique expérimentaux.⁽²²⁾

TABLEAU 1 Coordonnées atomiques du TCTMB à 298 K résultant de l'affinement par groupe rigide et incertitudes associées.

	x/a	y/b	z/c
<i>C1</i>	0,0657 (2)	-0,0098 (5)	0,0919 (2)
<i>C2</i>	0,1798 (1)	-0,1196 (4)	0,0577 (1)
<i>C3</i>	0,1141 (1)	-0,1108 (4)	-0,0343 (1)
<i>X1</i>	0,1448 (4)	-0,0215 (10)	0,2025 (4)
<i>X2</i>	0,3964 (2)	-0,2636 (8)	0,1271 (2)
<i>X3</i>	0,2514 (2)	-0,2420 (9)	-0,0754 (3)

TABLEAU 2 Paramètres d'agitation thermique anisotrope du TCTMB à 298 K et incertitudes associées. ($\times 10^4$) (Le facteur d'agitation thermique est sous la forme:
 $-\exp(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23}).$)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
<i>C1</i>	209 (29)	346 (87)	44 (6)	-97 (35)	45 (11)	-24 (17)
<i>C2</i>	172 (27)	146 (79)	58 (7)	-32 (32)	37 (11)	25 (15)
<i>C3</i>	159 (25)	339 (80)	48 (7)	-88 (31)	48 (11)	-1 (15)
<i>X1</i>	317 (15)	1456 (62)	49 (3)	-55 (24)	59 (6)	14 (11)
<i>X2</i>	205 (12)	866 (48)	81 (3)	51 (18)	44 (5)	30 (10)
<i>X3</i>	269 (13)	1068 (50)	88 (4)	-65 (20)	108 (6)	-81 (11)

TABLEAU 3 Amplitudes RMS de l'agitation thermique selon les axes principaux des ellipsoïdes, incertitudes associées et projections selon les axes moléculaires (ces derniers sont définis comme sur la Fig. 2)

	amplitude RMS (Å)	projection selon		
		Ox	Oy	Oz
<i>C1</i>	0,144 (23)	0,021	0,004	0,142
	0,226 (22)	-0,222	-0,020	0,033
	0,246 (20)	0,023	-0,245	0,004
<i>C2</i>	0,094 (33)	-0,013	0,022	0,091
	0,212 (15)	-0,092	0,183	-0,054
	0,277 (25)	0,247	0,126	0,006
<i>C3</i>	0,135 (26)	-0,001	-0,023	0,132
	0,213 (27)	-0,059	-0,201	-0,035
	0,235 (15)	0,225	-0,064	-0,009
<i>X1</i>	0,232 (37)	0,231	0,003	-0,023
	0,287 (7)	-0,021	0,216	-0,187
	0,340 (11)	0,023	0,223	0,255
<i>X2</i>	0,223 (7)	0,088	-0,204	-0,018
	0,262 (7)	-0,005	0,029	0,261
	0,328 (10)	0,302	0,129	0,005
<i>X3</i>	0,209 (18)	0,091	0,187	-0,015
	0,262 (7)	-0,102	0,029	-0,240
	0,342 (6)	0,278	-0,147	-0,136

Les calculs ont été effectués à l'aide d'une version du programme JMTFAC⁽²³⁾ modifié pour ordinateur UNIVAC 1108 par l'un de nous (D.A.). Les tenseurs sont rapportés aux axes principaux d'inertie Ox , Oy , Oz , les axes Ox et Oy étant choisis comme dans la Fig. 2.

On obtient :

$$T = \begin{bmatrix} 5,37 & -0,12 & 0,32 \\ (18) & (16) & (20) \\ & 4,49 & 0,17 \\ & (18) & (20) \\ & & 0,03 \\ & & (29) \end{bmatrix} \cdot 10^{-2} \cdot \text{\AA}^2$$

$$\omega = \begin{bmatrix} 0,668 & 0,047 & 0,136 \\ (53) & (33) & (41) \\ & 1,069 & 0,194 \\ & (53) & (41) \\ & & 0,586 \\ & & (32) \end{bmatrix} \cdot 10^{-2} \cdot \text{rad}^2.$$

Compte-tenu des erreurs associées aux termes non-diagonaux du tenseur T , les axes principaux ne s'écartent pas de manière significative des axes d'inertie. Les amplitudes R.M.S. de translation selon les axes Ox et Oy sont respectivement :

$$0,23 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad 0,21 \text{ \AA}.$$

Selon la direction Oz , normale au plan moléculaire, l'amplitude est très faible et déterminée avec une précision moindre.

Deux des termes non-diagonaux du tenseur ω sont suffisamment différents de zéro pour que les axes principaux du tenseur s'écartent sensiblement des axes d'inertie. Les amplitudes R.M.S. de libration autour des trois axes Ox , Oy et Oz , évaluées à partir des termes diagonaux de ω , sont de l'ordre de: 4,7, 5,9, 4,4 degrés.

Le Tableau 4 permet la comparaison des composantes des tenseurs d'agitation thermique observés (exprimés dans le système des axes d'inertie) avec les composantes recalculées à partir de T et ω . L'accord d'ensemble est satisfaisant.

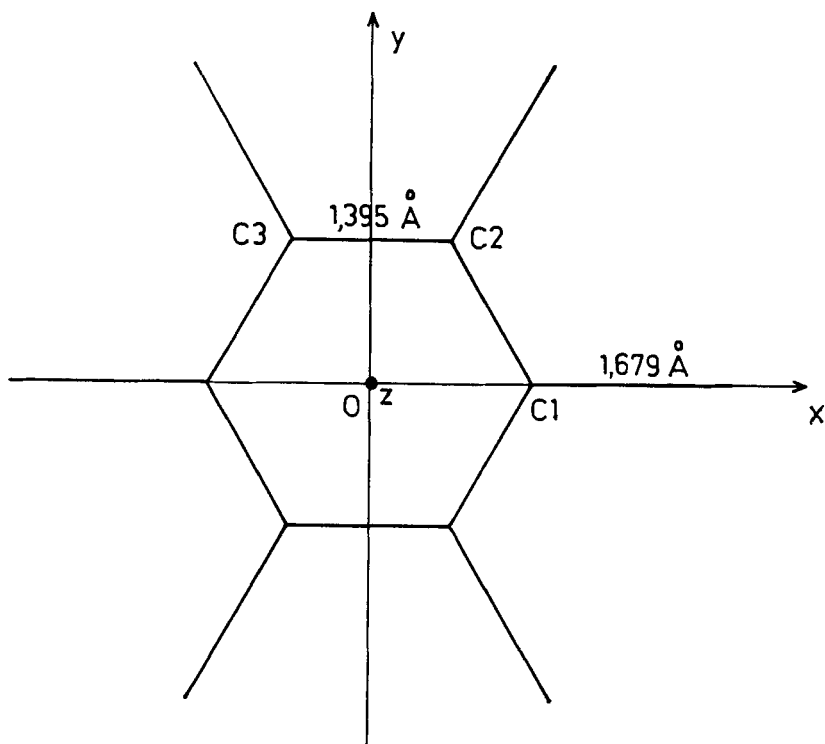


Figure 2. Définition des axes moléculaires.

La validité de l'approximation du modèle rigide a été étudiée de manière plus précise en comparant pour chacun des atomes l'ellipsoïde calculé à son homologue observé. Les critères utilisés sont ceux de Burns et coll.⁽²³⁾

- un *critère de taille*, qui consiste en une comparaison des traces observée U_o et calculée U_c à l'aide de l'incertitude σ sur U_o .
- un *critère de forme* qui fait intervenir les deux vecteurs normalisés s_o et s_c dont les composantes sont les valeurs propres des ellipsoïdes respectivement observé et calculé; la quantité testée est $S = 2 (1 - s_o \cdot s_c)$ qui mesure, pour les petits angles, le carré de l'angle entre ces deux vecteurs.
- un *critère d'orientation* qui utilise la matrice de rotation permettant de diagonaliser le tenseur calculé à partir de son expression dans le système de l'ellipsoïde observé; la trace de cette

TABLEAU 4. Composantes des tenseurs atomiques d'agitation thermique observés et calculés ($\text{\AA}^2 \times 10^4$). Les calculs sont effectués dans le système des axes d'inertie de la molécule.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}						
C1	503	537	604	563	214	208	10	-13	-43	32	8	-21
C2	696	623	499	477	111	141	-139	-62	56	28	70	19
C3	540	623	461	478	182	158	13	37	35	-4	-59	-4
X1	543	537	963	1002	1008	1009	-12	-15	44	33	-163	-166
X2	989	958	587	579	686	680	-209	-247	14	11	12	28
X3	957	950	574	589	761	766	266	228	-148	-143	-98	-86

TABLEAU 5. Résultats de l'analyse "rigid-body". Tous les atomes ou substituants sont déclarés rigides (l'ellipsoïde de l'atome C1 présente deux axes principaux de longueurs très voisines et le test sur θ n'a, dans ces conditions, plus de signification)

	U_0 ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)	$U_0 - U_c$ ($\times 10^4$)	σ ($\times 10^4$)	S ($\times 10^4$)	θ (deg.)	conclusion
C1	1321	13	159	25	33,4	(R)
C2	1306	65	158	126	11,7	(R)
C3	1183	-76	155	63	15,3	(R)
X1	2513	-35	89	1	4,0	(R)
X2	2263	45	74	9	4,3	(R)
X3	2292	-13	399	14	1,5	(R)

matrice est de la forme $1 + 2 \cos \theta$; θ est donc une mesure de la désorientation relative des deux ellipsoïdes.

L'agitation thermique d'un atome est considérée comme correctement interprétée par le modèle lorsque, simultanément :

$$|U_0 - U_c| \leq 2\sigma \quad S \leq 0,015 \quad \theta \leq 25^\circ.$$

Ces conditions sont satisfaites pour tous les atomes ou substituants (Tableau 5).

5. Description de la Structure Cristalline

La caractéristique la plus notable de la structure du TCTMB à 298 K est la disposition des molécules en piles compactes parallèlement à l'axe b (Fig. 3). Il est vraisemblable que les mouvements de réorientation d'une molécule ne sont pas indépendants de ceux des molécules voisines appartenant à la même pile. Des diagrammes de diffusion X ⁽²⁴⁾ paraissent confirmer l'existence de nombreuses corrélations selon b . Un calcul théorique de l'enthalpie de la transition et des mesures de relaxation diélectrique⁽¹⁶⁾ et calorimétriques⁽¹⁷⁾ permettent d'aboutir à des conclusions analogues.

L'examen des distances intermoléculaires les plus courtes (Tableau 6) fait apparaître, par contre, que les contacts entre piles sont lâches et peu nombreux; ainsi que le montre la diffusion X , les mouvements des molécules appartenant à des piles différentes sont faiblement corrélés.

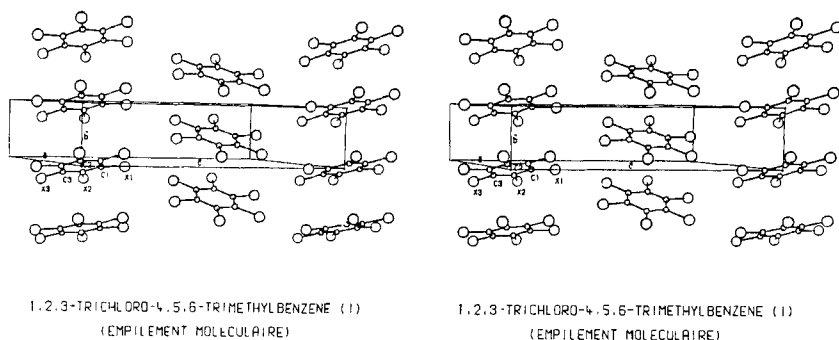


Figure 3. Représentation stéréoscopique tracée à l'aide du programme ORTEP.

TABLEAU 6 Distances intermoléculaires inférieures à 4 \AA . Les notations utilisées sont les suivantes :

I:	x	y	z
II:	$-x$	$-y$	$-z$
III:	x	$-y + 1/2$	$z + 1/2$
IV:	$-x$	$y + 1/2$	$-z + 1/2$
<hr/>			
C1 _I	C1 _{I-b}	3,88	
	C3 _{II-b}	3,66	
	X3 _{II-b}	3,81	
C2 _I	C1 _{I-b}	3,69	
	C2 _{II-b}	3,95	
	C3 _{II-b}	3,73	
X1 _I	X1 _{IV}	3,98	
	X3 _{III-b}	3,59	
X2 _I	C1 _{I-b}	3,80	
	C2 _{I-b}	3,68	
X3 _I	C3 _{I-b}	3,72	

Liste des Facteurs de Structure Observés et Calculés

H K	L	FO	FC	H K	L	FO	FC	H K	L	FO	FC
1 0	-14	10.8	-11.9	2 0	6	16.2	-16.9	6 1	-6	17.0	-15.2
2 0	-14	10.1	-11.3	3 0	6	7.1	9.2	7 1	-6	8.4	7.9
4 0	-14	18.7	18.6	0 0	8	21.6	-20.5	1 1	-5	11.3	12.8
5 0	-14	13.3	13.5	1 0	8	14.9	-15.4	2 1	-5	9.4	-8.4
3 0	-12	7.7	9.7	2 0	8	29.4	30.9	3 1	-5	29.1	-25.5
4 0	-12	31.2	33.8	3 0	8	21.3	24.2	4 1	-5	25.4	-24.4
6 0	-12	10.3	-12.0	0 0	10	9.0	10.6	5 1	-5	4.7	-2.9
7 0	-12	10.4	-12.4	2 0	10	12.6	12.3	6 1	-5	12.9	12.0
1 0	-10	22.9	26.2	0 0	12	10.1	-12.1	7 1	-5	13.8	12.9
2 0	-10	16.5	-18.3	6 1	-15	7.9	7.2	8 1	-5	7.6	7.5
3 0	-10	17.0	-17.6	8 1	-15	5.5	.2	1 1	-4	18.7	-20.7
4 0	-10	14.7	-15.2	3 1	-14	9.2	-8.7	2 1	-4	11.4	11.5
5 0	-10	7.3	6.9	4 1	-14	6.8	-4.2	3 1	-4	8.9	-8.4
7 0	-10	10.5	-11.8	5 1	-14	13.8	12.8	4 1	-4	22.9	21.3
1 0	-8	40.7	-38.4	1 1	-13	12.4	-11.7	5 1	-4	11.5	-10.8
4 0	-8	22.1	-21.7	3 1	-13	12.6	9.8	6 1	-4	21.4	-20.8
5 0	-8	22.1	26.4	4 1	-13	17.1	16.6	7 1	-4	10.9	11.0
1 0	-6	9.4	-11.5	5 1	-13	12.4	12.4	1 1	-3	16.2	-17.7
2 0	-6	76.1	72.9	2 1	-12	7.3	6.0	3 1	-3	7.4	7.0
3 0	-6	25.8	-23.9	3 1	-12	19.2	-18.3	4 1	-3	9.7	10.1
4 0	-6	42.1	-39.9	5 1	-12	13.2	13.4	5 1	-3	10.6	10.2
5 0	-6	18.6	-19.0	8 1	-12	7.1	-6.2	1 1	-2	60.6	57.8
7 0	-6	21.8	22.0	1 1	-11	7.9	6.9	2 1	-2	16.9	-16.2
1 0	-4	18.2	-18.3	2 1	-11	10.3	10.6	3 1	-2	14.8	-14.6
2 0	-4	30.8	-30.1	3 1	-11	5.9	7.0	4 1	-2	29.8	28.5
3 0	-4	11.7	-14.9	5 1	-11	7.9	-6.8	5 1	-2	13.0	-12.0
5 0	-4	17.9	-19.0	6 1	-11	8.3	-7.6	1 1	-1	67.5	65.1
6 0	-4	28.6	29.7	8 1	-11	6.0	1.4	2 1	-1	35.8	33.9
7 0	-4	15.6	18.3	1 1	-10	8.1	7.9	3 1	-1	5.7	-5.0
1 0	-2	38.3	32.2	2 1	-10	8.2	7.7	4 1	-1	14.0	-13.3
2 0	-2	21.3	-20.4	3 1	-10	9.9	-9.7	5 1	-1	11.9	-10.3
3 0	-2	76.9	70.6	4 1	-10	7.1	-6.4	1 1	0	65.1	79.5
5 0	-2	16.3	-18.9	5 1	-10	9.2	-7.7	2 1	0	9.5	-9.0
1 0	0	38.9	36.2	6 1	-10	15.1	14.8	3 1	0	7.0	4.6
2 0	0	31.9	-33.0	1 1	-9	14.7	-11.8	4 1	0	13.9	-12.9
3 0	0	25.4	-26.2	2 1	-9	23.6	-22.7	7 1	0	11.0	-10.2
4 0	0	22.8	-23.6	3 1	-9	16.6	-17.7	1 1	1	8.7	6.8
5 0	0	8.5	8.2	1 1	-8	6.3	-4.5	2 1	1	30.1	-29.4
6 0	0	10.6	-11.2	2 1	-8	11.2	-10.3	3 1	1	24.0	-22.8
0 0	2	31.1	31.6	3 1	-8	26.1	24.7	4 1	1	4.0	-4.0
1 0	2	18.2	-18.1	4 1	-8	16.2	-16.3	0 1	2	13.3	14.2
2 0	2	8.6	-9.1	5 1	-8	15.4	-14.2	1 1	2	4.8	4.2
3 0	2	42.1	-39.3	6 1	-8	11.9	11.9	2 1	2	30.5	30.3
4 0	2	19.5	21.8	1 1	-7	11.8	-11.7	3 1	2	5.7	-4.5
5 0	2	7.9	9.1	3 1	-7	6.6	6.8	4 1	2	21.8	-21.6
6 0	2	11.6	-13.7	4 1	-7	5.2	-2.0	5 1	2	16.3	15.1
0 0	4	29.4	-32.5	5 1	-7	10.8	-8.5	0 1	3	11.2	-12.1
1 0	4	72.0	71.4	6 1	-7	3.7	-4.2	3 1	3	6.1	6.7
3 0	4	18.6	-21.2	1 1	-6	38.1	-39.7	0 1	4	26.5	-28.7
5 0	4	10.7	-11.7	3 1	-6	40.8	36.5	1 1	4	16.2	-18.1
0 0	6	24.6	-30.3	4 1	-6	10.2	-10.4	2 1	4	35.3	34.7
1 0	6	5.4	-5.9	5 1	-6	10.4	-9.1	3 1	4	10.6	-9.7

MOLCALC B

<i>H K</i>	<i>L</i>	<i>FO</i>	<i>FC</i>	<i>H K</i>	<i>L</i>	<i>FO</i>	<i>FC</i>	<i>H K</i>	<i>L</i>	<i>FO</i>	<i>FC</i>
0 1	5	15.5	15.1	5 2	-5	12.9	-12.6	2 2	8	2.6	1.6
2 1	5	6.7	-6.6	6 2	-5	7.0	-6.4	4 2	8	10.3	8.8
3 1	5	8.8	-8.5	1 2	-4	6.0	-6.1	0 2	9	7.5	-6.2
4 1	5	6.1	-5.9	2 2	-4	12.9	-13.2	1 2	9	9.0	-7.2
0 1	6	23.6	-24.7	3 2	-4	13.0	-12.6	4 2	9	5.6	5.6
2 1	6	6.5	-5.3	4 2	-4	2.2	-2.6	0 2	10	11.5	10.7
3 1	6	5.2	2.9	5 2	-4	26.7	25.3	1 2	10	14.9	13.4
4 1	6	7.9	7.2	1 2	-3	5.3	5.4	0 2	11	4.2	-4.4
5 1	6	7.3	-5.7	2 2	-3	9.2	8.5	0 2	13	4.2	-4.4
0 1	7	26.5	-27.6	3 2	-3	8.3	8.6	2 3	-12	9.4	-9.0
1 1	7	19.1	-18.5	4 2	-3	3.8	-3.8	1 3	-11	9.5	9.6
3 1	7	10.8	12.6	5 2	-3	6.8	-6.2	2 3	-11	7.1	6.7
4 1	7	12.6	10.8	1 2	-2	8.9	10.4	2 3	-10	5.9	-6.1
1 1	8	11.8	-10.1	2 2	-2	40.1	43.9	3 3	-9	4.8	-4.5
2 1	8	17.8	-17.1	3 2	-2	8.2	-8.2	3 3	-8	13.2	-11.4
3 1	8	13.9	12.7	4 2	-2	7.4	6.7	1 3	-7	7.7	-7.5
1 1	9	15.3	15.2	5 2	-2	7.6	7.0	1 3	-6	11.0	10.6
2 1	9	15.2	14.0	6 2	-2	5.0	-5.0	3 3	-6	6.5	-5.4
3 1	9	7.5	7.5	1 2	-1	10.7	12.3	1 3	-5	3.7	-2.8
0 1	10	13.9	13.4	2 2	-1	22.2	22.3	2 3	-5	6.0	-4.3
1 1	10	12.2	-10.7	3 2	-1	8.8	8.0	1 3	-4	11.1	11.2
0 1	11	5.3	3.1	4 2	-1	4.8	-4.5	2 3	-4	5.4	4.8
0 1	13	5.6	-5.0	6 2	-1	5.4	-4.8	3 3	-4	7.5	7.4
2 2	-13	9.1	-9.1	2 2	0	14.7	13.9	4 3	-4	11.9	-10.8
3 2	-13	7.8	-7.5	3 2	0	13.0	-12.5	1 3	-3	5.2	-4.5
1 2	-12	6.3	-4.6	4 2	0	9.1	-7.5	3 3	-3	10.8	10.4
2 2	-12	14.3	11.5	5 2	0	13.4	-11.5	4 3	-3	12.1	12.4
3 2	-12	16.9	14.9	6 2	0	10.4	8.6	1 3	-2	7.9	-8.0
4 2	-12	5.3	-4.2	1 2	1	18.0	19.6	2 3	-2	15.7	16.8
2 2	-11	5.7	-5.5	2 2	1	16.1	16.1	3 3	-2	13.3	13.0
3 2	-11	5.4	-5.2	4 2	1	5.2	-4.6	4 3	-2	10.4	-9.8
1 2	-10	6.3	-5.0	5 2	1	3.8	-2.7	1 3	-1	4.8	6.2
2 2	-10	5.1	6.5	0 2	2	12.4	-16.1	2 3	-1	10.3	10.9
3 2	-10	6.4	-5.0	2 2	2	12.7	-12.3	3 3	-1	12.1	12.0
4 2	-10	5.9	-6.2	3 2	2	18.7	19.2	2 3	0	19.6	19.5
5 2	-10	11.7	-11.2	4 2	2	8.7	-8.0	1 3	1	4.7	-5.8
6 2	-10	3.8	-3.7	5 2	2	6.0	-5.2	1 3	2	7.3	9.0
3 2	-9	7.8	-7.9	1 2	3	5.9	6.0	2 3	2	4.9	-4.2
1 2	-8	11.5	-12.4	0 2	4	17.4	20.4	4 3	2	6.7	6.4
2 2	-8	21.1	-21.1	1 2	4	17.6	-19.0	0 3	3	8.1	-9.4
4 2	-8	19.7	18.0	2 2	4	4.0	3.3	1 3	3	3.7	-4.4
5 2	-8	12.2	-11.9	3 2	4	8.1	6.7	0 3	4	5.3	7.0
6 2	-8	3.8	-3.9	4 2	4	11.3	-10.6	1 3	4	6.6	6.5
1 2	-7	4.2	-3.8	2 2	5	5.4	-4.0	2 3	4	10.6	-11.0
5 2	-7	5.8	-5.3	0 2	6	6.0	5.2	2 3	5	5.7	-6.6
6 2	-7	6.2	-5.6	1 2	6	18.3	-18.7	3 3	5	5.9	-6.4
1 2	-6	14.9	15.4	2 2	6	6.9	-6.5	0 3	6	10.3	8.9
2 2	-6	22.6	-22.6	3 2	6	9.3	-7.6	1 3	6	4.2	-3.2
5 2	-6	5.8	-5.7	4 2	6	10.2	9.5	0 3	7	4.6	-2.7
6 2	-6	4.6	-3.7	1 2	7	10.4	-10.1	0 3	8	7.5	-7.6
1 2	-5	5.4	5.0	2 2	7	7.2	-7.8	0 3	9	6.7	6.1
2 2	-5	8.9	8.2	5 2	7	6.0	5.7	0 3	10	9.7	-10.4
3 2	-5	9.7	8.7	0 2	8	11.0	-9.6				
4 2	-5	4.1	-3.2	1 2	8	11.6	13.1				

BIBLIOGRAPHIE

1. White, A. H., Biggs, B. S. et Morgan, S. O., *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 16, (1940).
2. Turney, A., *Proc. Inst. Elec. Eng.* **100**, (3), 46 (1953).
3. Brot, C. et Darmon, I., *J. Chim. Phys.* **63**, 100 (1966).
4. Eveno, M. et Meinel, J., *J. Chim. Phys.* **63**, 108 (1966).
5. Brot, C., Darmon, I. et Dat-Xuong, N., *J. Chim. Phys.* **64**, 1061 (1967).
6. Tulinsky, A. et White, J. G., *Acta Crystallogr.* **11**, 7 (1958).
7. Lenoel, M. C., Diplôme d'Etudes Supérieures, Orsay, (1967).
8. Fourme, R., Renaud, M., Darmon, I. et Brot, C., *Acta Crystallogr. Suppl.* **A25**, Abstracts of the 8th International Congress—(1969).
9. Khotsyanova, T. L., Robas, V. I. et Semin, G. K., *J. Struct. Chem. USSR* **5**, 644 (1964).
10. Charbonneau, G., Thèse de Doctorat, Rennes (1968).
11. Charbonneau, G. et Trotter, J., *J. Chem. Soc.*, **A1967**, 2032; **A1968**, 1267.
12. Von Eller, G., Communication privée.
13. Frenkel, J., *Acta Physicochim. URSS* **3**, 123 (1933).
14. Darmon, I., Brot, C., Chantry, G. W. et Gebbie, H. A., *Spectrochim. Acta* **A24**, 1517 (1968).
15. Darmon, I., Thèse de Doctorat, Orsay (1969).
16. Brot, C. et Darmon, I., *J. Chem. Phys.* **53** (6), 2271 (1970).
17. Lagarrigue, M. (ce journal).
18. Andre, D., Fourme, R., Renaud, M., *Acta Crystallogr.* **B27**, 2371 (1971).
19. Cruickshank, D. W. J. in "Computing methods and the phase problem in X-ray crystal structure analysis". Pergamon, Londres, 1961.
20. Busing, W. R., Martin, K. O., Levy, H. A., ORFFE, ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1964).
21. Johnson, C. K., ORTEP, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1965).
22. Cruickshank, D. W. J., *Acta Crystallogr.* **9**, 754 (1956).
23. Burns, D. M., Ferrier, W. G., McMullan, J. T., *Acta Crystallogr.* **22**, 623 (1966).
24. Levelut, A. M. et Lambert, M., Communication privée.