

Les Dérivés Chlorés de la Benzoquinone-1,4.

III. Redétermination des Structures Cristallines de la Dichloro-2,5- et de la Dichloro-2,3-benzoquinone-1,4

PAR B. REES

*Laboratoire de Cristallographie, Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg, France**

(Reçu le 17 décembre 1969)

Diffractometer measurements (Mo $K\alpha$ radiation) have been used to refine the crystal structures of 2,5-dichloro-*p*-benzoquinone (*B25*) and 2,3-dichloro-*p*-benzoquinone (*B23*). Final *R* values are 0.041 for *B25* and 0.030 for *B23*.

Nous désignerons par *B25* la dichloro-2,5-benzoquinone-1,4 et par *B23* la dichloro-2,3-benzoquinone-1,4.

Introduction

Les structures cristallines de *B25* et *B23* ont déjà été déterminées (Rees, Haser & Weiss, 1966*a, b*) en utilisant le rayonnement Cu $K\alpha$. Les techniques utilisées étaient celle du film multiple (Weissenberg) pour *B25* et du diffractomètre à monocristal pour *B23*.

Dans le but d'augmenter la précision, ces deux structures ont été redéterminées en utilisant un diffractomètre automatique et le rayonnement Mo $K\alpha$. Nous avons ainsi pu améliorer la précision des mesures, et augmenter leur nombre.

Partie expérimentale

Données cristallographiques

Le Tableau 1 rappelle les données cristallographiques essentielles. Pour chacune des structures, le nombre de molécules dans la maille, *Z*, est inférieur au nombre de positions équivalentes du groupe spatial, ce qui implique que la molécule est en position spéciale. L'élément de symétrie imposé est indiqué dans le Tableau.

Enregistrement des intensités diffractées

Les mesures ont été faites sur diffractomètre Philips PAILRED, à monochromateur. Le rayonnement diffractant était Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,71069$ Å). La technique de l'enregistrement était celle déjà décrite dans l'étude de la chlorobenzoquinone-1,4 (Rees, 1970).

Le cristal de *B25* utilisé était un prisme allongé suivant *a*, à section losange (diagonales: 0,50 et 0,26 mm). Les intensités de 1407 réflexions indépendantes ont été mesurées. Celles dont l'écart-type de comptage, calculé selon la loi de Poisson, dépassait 0,25 fois l'intensité ont été écartées, ainsi qu'une réflexion très intense (112), probablement affectée de l'extinction. 576 réflexions ont ainsi été retenues pour la détermination de la structure.

Pour *B23*, un cylindre grossier de diamètre $0,38 \pm 0,06$ mm a été taillé dans la direction *a*. Les mesures ont été effectuées dans un quart de la sphère d'Ewald, et les moyennes faites sur les intensités des réflexions symétriques *hkl*, *h \bar{k} l*, *khl* et *k \bar{h} l* (les facteurs d'échelle ont été supposés égaux pour les diverses strates du réseau réciproque). Pour chacune des 589 intensités moyennes ainsi obtenues, nous avons calculé l'écart-type de comptage en supposant une distribution de Poisson. Celles dont l'écart-type dépassait 0,25 fois l'intensité ont été écartées, ainsi que la réflexion 113, probablement affectée de l'extinction. 291 réflexions ont ainsi été retenues pour la détermination de la structure.

* Equipe de Recherche associée au C.N.R.S.

Tableau 1. *Données cristallographiques*

	<i>B25</i>	<i>B23</i>
Groupe spatial	<i>P2₁/c</i>	<i>P4₁2₁2</i>
Maille élémentaire	<i>a</i> = $6,018 \pm 0,005$ Å <i>b</i> = $5,469 \pm 0,002$ <i>c</i> = $10,103 \pm 0,013$ $\beta = 92,23 \pm 0,05^\circ$	<i>a</i> = $5,650 \pm 0,001$ Å <i>c</i> = $21,220 \pm 0,012$
Densité mesurée	$1,75 \text{ g.cm}^{-3}$	$1,68 \text{ g.cm}^{-3}$
Densité calculée	$1,73 \text{ g.cm}^{-3}$	$1,74 \text{ g.cm}^{-3}$
<i>Z</i>	2	4
Elément de symétrie	Origine de la maille	Axe [110]
$\mu_{\text{Mo } K\alpha}$	$8,8 \text{ cm}^{-1}$	$8,8 \text{ cm}^{-1}$

Ni pour *B25*, ni pour *B23*, des corrections d'absorption n'ont été effectuées.

Affinement des structures

Les facteurs de diffusion atomique sont ceux de Moore (1963). Celui du chlore a été corrigé de la dispersion anormale.

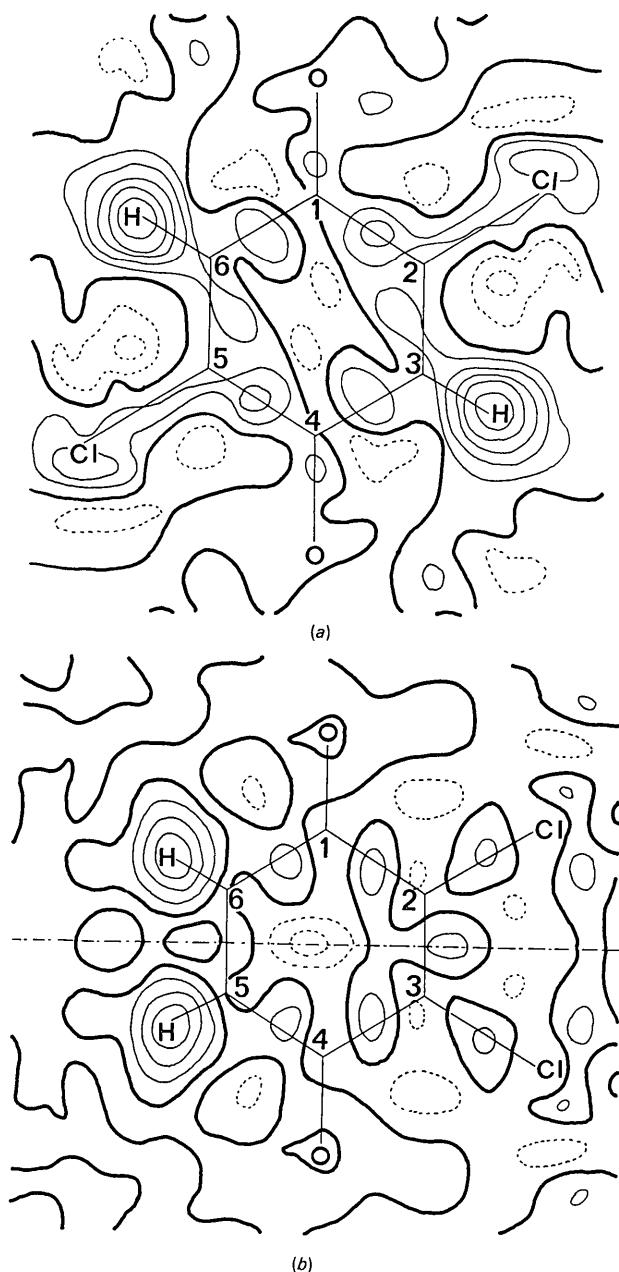


Fig. 1. Section de la fonction-différence par le plan moyen de la molécule, les F_c étant calculés sans la contribution de l'hydrogène. Les courbes d'égalité densité électronique sont tracées de 0,1 en 0,1 e.Å⁻³. Celles de densité négative sont en pointillés. (a) *B25*, (b) *B23*.

Les coordonnées et facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes de chlore, oxygène et carbone ont été affinés au moyen du programme *SFLS5* (Prewitt, 1962). L'hydrogène a été placé *a priori* en supposant les liaisons C(6)–H(6) et C(2)–C(1) parallèles. La technique de l'affinement était celle déjà décrite pour la chlorobenzoquinone-1,4 (Rees, 1970).

L'affinement de la structure de *B23* a porté sur les paramètres suivants: la constante d'échelle et les facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes lourds (Cl, O et C) (un cycle d'affinement; $R=0,049$); la constante d'échelle, les coordonnées et facteurs d'agitation anisotrope des atomes lourds (cinq cycles; $R=0,030$; facteur résiduel pondéré de Hamilton: $R'=0,037$).

La pondération utilisée au cours de cet affinement était: 0,25 pour $|F_o| < 3$ et $|F_o| > 65$; 1 pour $6 < |F_o| < 30$, et interpolation linéaire à l'extérieur de ces intervalles. Au cours du dernier cycle, aucune variation de coordonnées n'était supérieure à 0,45 σ .

Pour *B25*, les paramètres affinés étaient: les constantes d'échelle, les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes lourds (2 cycles; $R=0,132$); les coordonnées et facteurs d'agitation anisotrope des atomes lourds (4 cycles, $R=0,041$; facteur résiduel pondéré de Hamilton: $R'=0,042$).

La pondération adoptée était: 0,25 pour $|F_o| < 2$ et $|F_o| > 45$; 1 pour $6 < |F_o| < 17$, avec interpolation linéaire en-dehors de ces intervalles. Au cours du dernier cycle d'affinement, aucune coordonnée n'a varié de plus de 0,08 σ .

L'affinement par moindres carrés des paramètres de l'atome d'hydrogène dans les deux composés a également été tenté, mais la méthode de la fonction-différence a semblé donner de meilleurs résultats. Sur la fonction-différence finale (calculée sans la contribution de l'hydrogène), le pic correspondant à l'hydrogène culmine à 0,63 e.Å⁻³ pour *B25* et à 0,48 e.Å⁻³ pour *B23*. En dehors de ce pic, $|e_o - e_c|$ est toujours inférieur à 0,4 e.Å⁻³ pour *B25* et 0,25 e.Å⁻³ pour *B23*. Les sections de la fonction-différence par le plan moyen de la molécule sont représentées sur la Fig. 1. Pour les deux composés, on remarque des résidus positifs de densité électronique au voisinage du milieu des liaisons, attribuables aux électrons de liaison.

Les coordonnées et facteurs d'agitation thermique anisotrope sont rapportés dans les Tableaux 2 à 5, les facteurs de structure observés et calculés dans les Tableaux 6 et 7.

Tableau 2. *B25*: coordonnées relatives ($\times 10^4$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cl(2)	-4098,9 (14)	2377 (2)	1316,7 (8)
O(1)	-1526 (4)	-1899 (4)	2208 (2)
C(1)	-826 (5)	-1037 (6)	1195 (3)
C(2)	-1855 (5)	1174 (6)	555 (3)
C(3)	-1081 (5)	2123 (6)	-554 (3)
H(3)	-1690	3590	-910

Tableau 3. *B25*: facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)

$$f = f_0 \exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})].$$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cl(2)	259 (2)	391 (3)	74,8 (6)	68 (3)	39,6 (8)	-12 (2)
O(1)	311 (8)	313 (11)	72 (2)	-13 (7)	49 (3)	33 (4)
C(1)	233 (8)	228 (11)	53 (2)	-48 (9)	21 (3)	-6 (5)
C(2)	204 (8)	235 (11)	52 (2)	-11 (8)	17 (3)	-18 (5)
C(3)	345 (8)	233 (12)	58 (2)	11 (8)	14 (4)	5 (5)

Tableau 4. *B23*: coordonnées relatives ($\times 10^4$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cl(2)	1618 (3)	-152 (3)	673,8 (5)
O(1)	-1103 (7)	-4221 (7)	1105,0 (13)
C(6)	-3831 (10)	-4599 (10)	278 (2)
C(1)	-1813 (9)	-3499 (10)	599 (2)
C(2)	-691 (8)	-1439 (9)	284 (2)
H(6)	-4460	-5670	470

Analyse de l'agitation thermique

L'agitation thermique a été analysée de la même façon que dans l'étude de la chlorobenzoquinone-1,4 (Rees, 1970), à partir des données des Tableaux 2 et 4, concernant les atomes de chlore, oxygène et carbone.

L'écart entre la plus forte et la plus faible valeur propre des tenseurs atomiques U_o est toujours plus de dix fois supérieur à l'écart-type estimé pour *B25*, et plus de cinq fois pour *B23*, ce qui traduit une agitation thermique significativement anisotrope de tous les atomes lourds des deux molécules.

Les résultats de l'analyse dans l'hypothèse de la molécule rigide sont résumés dans les Tableaux 8 (*B25*) et 9 (*B23*).

Pour les deux molécules, l'écart r.m.s. entre les éléments des tenseurs U_o et U_c est inférieur à l'écart-type estimé r.m.s. de U_o . L'hypothèse de la molécule rigide est donc globalement acceptable.

Pour *B25*, seul le chlore donne un résultat douteux aux tests de Burns, peut-être parce que l'écart-type de U_o est sous-estimé. Deux des atomes de carbone de *B23* donnent un résultat négatif au test d'orientation. Pour l'un d'eux au moins [C(2)] la forte valeur de θ peut s'expliquer par des rapports R_o et R_c voisins de 1.

La molécule de *B25* étant centrosymétrique, le tenseur S est identiquement nul, il n'y a donc pas de mouvements hélicoïdaux à considérer (Schomaker & Trueblood, 1968). Les axes de référence sont les axes d'inertie de la molécule; les moments d'inertie calculés sont, en $\text{Å}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{mole}^{-1}$: 1068 autour de x_I (normale au plan moyen), 840 autour de y_I et 228 autour de z_I (à 9° des liaisons C-Cl). La direction T_2 est à 17° de la droite O(1)-O(4). Les directions principales du tenseur L sont proches des axes d'inertie, l'ordre décroissant des amplitudes de vibration étant l'ordre croissant des moments d'inertie.

Les axes d'inertie de *B23* ont été pris comme axes de référence des tenseurs T et L . Les moments d'inertie exprimés en $\text{Å}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{mole}^{-1}$ sont les suivants: 862 autour de x_I (normale au plan moyen), 447 autour de y_I

(direction [110], axe de symétrie de la molécule) et 384 autour de z_I [parallèle à la droite O(1)-O(4)]. L'anisotropie des tenseurs T et L est faible. Les directions

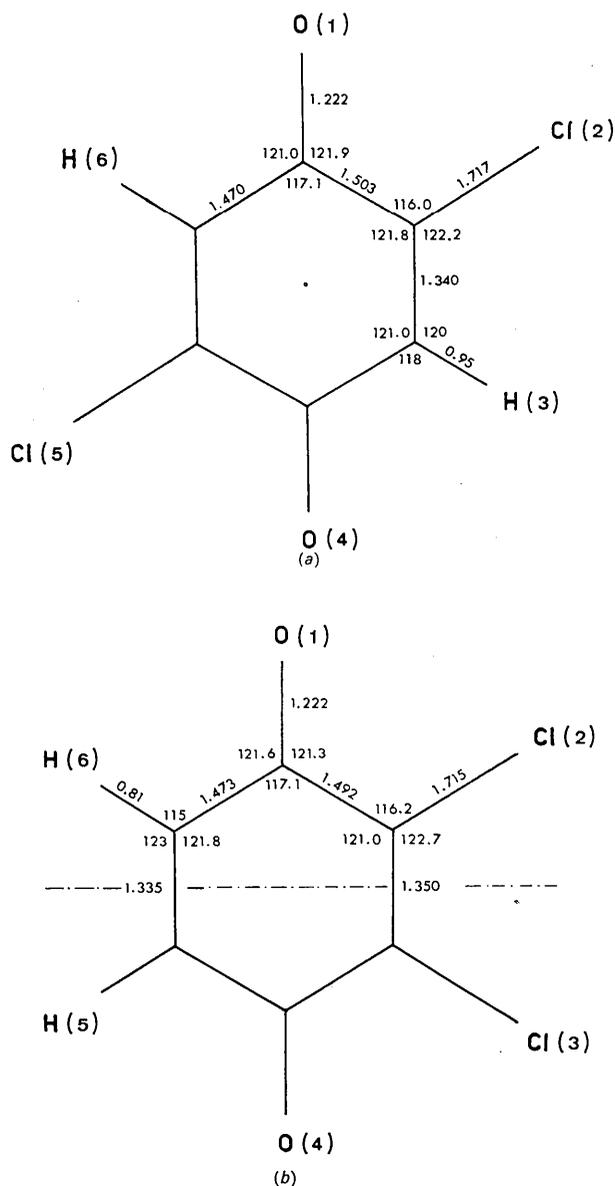


Fig. 2. Longueurs des liaisons (en Ångströms) et angles de valence (en degrés). (a) *B25*, (b) *B23*.

principales sont voisines des axes d'inertie, avec une exception pour le tenseur **T**: l'axe de plus forte amplitude est confondu avec l'axe de symétrie y_I , mais les amplitudes T_1 et T_2 sont très voisines. A noter que l'axe de plus forte amplitude de **L** est pratiquement confondu avec l'axe c du cristal. La symétrie de la molécule impose que l'un des axes des mouvements

hélicoïdaux soit confondu avec [110] et que les deux autres soient concourants à celui-ci. La translation hélicoïdale est la plus faible dans la direction [110].

Description des structures

Longueurs de liaison et angles de valence

Les longueurs de liaison et les angles de valence sont

Tableau 5. *B23: facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)*

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cl(2)	281 (5)	407 (6)	19,0 (2)	-74 (5)	-10 (1)	-13 (1)
O(1)	364 (15)	349 (16)	16,6 (7)	14 (12)	-20 (3)	20 (3)
C(6)	301 (22)	247 (12)	16,2 (9)	-61 (16)	7 (4)	6 (4)
C(1)	271 (20)	221 (18)	14,5 (9)	24 (14)	2 (4)	-5 (4)
C(2)	206 (16)	227 (17)	14,4 (8)	-14 (13)	0 (3)	-9 (3)

Tableau 6. *B25: facteurs de structure calculés et observés ($\times 10$)*

H	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FC					
0	0	2	24	20	0	5	6	97	101	1	2	4	-163	173	1	5	7	-70	69	2	2	3	245	266					
0	0	4	-370	384	0	5	10	-49	8	1	5	8	60	59	2	2	4	183	190	2	5	4	71	70					
0	0	6	-90	102	0	6	0	-76	81	1	2	6	156	159	1	6	-5	-41	45	2	2	4	30	44					
0	0	8	150	152	0	6	4	85	87	1	2	7	-67	71	1	6	0	35	33	2	2	6	-185	189					
0	0	10	-105	104	0	6	5	86	87	1	2	9	166	163	1	6	1	35	37	2	2	7	-30	36					
0	0	12	-153	149	0	6	7	-42	41	2	9	-	-52	2	2	8	40	2	2	8	37	38	2	6	2	40	39		
0	0	14	42	50	0	8	0	20	40	1	2	10	-90	88	1	6	6	44	44	2	2	9	-93	92	2	7	4	-53	53
0	0	16	46	49	1	0	-12	70	70	1	3	10	62	57	1	6	7	-3	-40	2	2	10	75	76	3	0	-10	37	38
0	1	1	327	315	1	0	-10	-98	87	1	1	-	-58	61	1	7	-3	-29	40	2	2	14	-50	45	3	0	-10	-153	154
0	1	2	-283	285	1	0	-8	-151	153	1	3	-7	57	53	1	7	0	-34	39	2	3	-10	-76	73	3	0	-8	43	46
0	1	3	-70	69	1	0	-6	-82	92	1	3	-6	-77	75	2	7	6	45	48	2	3	-8	71	70	3	0	-6	410	416
0	1	5	-43	46	1	0	-4	-54	478	1	3	-4	166	172	2	0	-12	-69	70	2	3	-7	-78	74	3	0	-2	-336	358
0	1	7	334	343	1	0	-2	-602	425	1	3	-3	-63	68	2	0	-10	38	32	2	3	-6	100	103	3	0	2	335	342
0	1	9	-33	37	1	0	2	540	504	1	3	-2	191	195	2	0	-8	269	271	2	3	-2	-203	212	3	0	10	148	137
0	1	11	-136	141	1	0	4	-216	225	1	3	-1	78	74	2	0	-6	-201	213	2	3	-4	-119	122	3	0	6	-183	193
0	1	13	-65	65	1	0	6	-215	229	1	3	0	-113	116	2	0	-4	-181	181	2	3	-3	-264	48	3	0	3	65	64
0	1	15	-56	54	1	0	8	-179	181	1	3	1	-167	173	2	0	-2	293	301	2	3	-2	-203	212	3	0	10	148	137
0	1	17	23	25	1	0	10	126	127	1	3	2	-207	204	2	0	2	-234	238	2	3	-1	49	45	3	1	-14	41	39
0	1	19	38	37	1	1	-14	66	61	1	3	4	191	194	2	0	4	-267	280	2	3	0	185	189	3	1	-12	-65	60
0	2	1	-660	626	1	1	-10	-235	233	1	3	5	-49	52	2	2	4	249	254	2	3	10	-77	82	3	1	-8	81	86
0	2	2	145	144	1	1	-6	209	213	1	3	7	84	86	2	1	-12	70	64	2	3	2	74	78	3	1	-7	102	102
0	2	4	-111	114	1	1	-5	-73	81	1	3	8	-132	129	2	1	-10	47	46	2	3	10	104	108	3	1	-3	81	86
0	2	6	188	197	1	1	-3	-88	88	1	4	-9	42	35	2	1	-7	86	87	2	3	4	-95	94	3	1	-5	54	56
0	2	8	-74	71	1	1	-2	-308	307	1	4	-8	-105	106	2	1	-7	-153	160	2	3	1	-4	-318	329				
0	2	10	-111	113	1	1	-1	-32	32	1	4	-8	-32	31	2	1	0	-152	152	2	3	4	-95	94	3	1	-4	318	329
0	2	12	65	69	1	1	0	287	274	1	4	-6	74	71	2	1	-4	150	161	2	4	-8	37	33	3	1	-2	-162	166
0	2	14	44	45	1	1	1	818	817	1	4	-5	53	53	2	1	-3	-90	90	2	4	-8	-98	96	3	1	0	276	270
0	2	16	87	86	1	1	6	878	846	1	4	-4	233	237	2	1	-2	427	439	2	4	-5	65	68	3	1	1	-12	10
0	2	18	-179	187	1	1	3	47	54	1	4	-1	47	48	2	1	-1	-133	133	2	4	-3	-49	67	3	1	4	-29	31
0	2	20	231	237	1	1	4	-274	285	1	4	0	-176	180	2	1	0	-629	605	2	4	-2	227	228	3	1	2	102	119
0	2	22	83	83	1	1	6	-135	148	1	4	1	-105	103	2	1	-1	122	123	2	4	-1	-64	63	3	1	5	-67	74
0	2	24	-91	98	1	1	7	-65	91	1	4	2	38	41	2	1	2	200	215	2	4	0	77	78	3	1	1	8	88
0	2	26	-310	324	1	1	8	29	38	1	4	3	75	75	2	1	1	-22	20	2	4	1	41	43	3	1	9	34	37
0	2	28	29	35	1	1	10	44	45	1	4	6	-94	95	2	1	4	340	367	2	4	2	-168	158	3	1	10	-82	77
0	2	30	115	115	1	1	12	-80	74	1	4	7	-91	86	2	1	8	-205	201	2	4	4	-46	50	3	1	11	46	45
0	2	32	72	74	1	2	-11	-41	37	1	4	10	-42	42	2	1	12	61	55	2	4	6	69	69	3	2	-10	113	106
0	2	34	0	103	102	1	2	-10	64	1	5	-10	-32	36	2	2	-14	5	8	2	4	8	-36	38	3	2	-6	-218	217
0	2	36	-36	38	1	2	-8	-135	135	1	5	-7	-92	88	2	2	-8	-100	96	2	4	8	-31	35	3	2	-3	-99	107
0	2	38	62	63	1	2	-7	91	90	1	5	-6	53	52	2	2	-10	-37	33	2	4	10	-75	72	3	2	-3	155	155
0	2	40	-105	111	1	2	-6	-603	600	1	5	-4	-51	43	2	2	-8	-147	147	2	5	-6	-49	51	3	2	0	57	54
0	2	42	-126	129	1	2	-3	90	103	1	5	-3	122	120	2	2	-7	-62	62	2	5	-4	-94	93	3	2	2	-221	223
0	2	44	49	52	1	2	-2	-160	164	1	5	-2	-113	112	2	2	-6	189	198	2	5	-3	118	116	3	2	3	112	112
0	2	46	-34	34	1	2	-1	-99	96	1	5	-1	-46	52	2	2	-5	-43	44	2	5	-2	36	44	3	2	3	147	148
0	2	48	65	64	1	2	0	196	194	1	5	0	59	53	2	2	-3	63	63	2	5	-1	-56	56	3	2	6	121	122
0	2	50	-47	48	1	2	2	-177	187	1	5	4	-33	34	2	2	0	-113	111	2	5	2	-66	63	3	2	8	-62	38
0	2	52	41	39	1	2	3	144	163	1	5	6	-37	39	2	2	2	272	277	2	5	3	-95	88	3	2	-12	106	99
3	3	-10	38	39	4	0	-4	117	122	4	3	-3	-29	30	5	1	-9	-41	38	5	4	4	-65	65	6	4	-1	58	59
3	3	-9	38	40	4	0	-2	-235	237	4	3	-2	57	55	5	1	-8	92	95	5	4	8	64	60	6	4	0	-57	52
3	3	-8	-114	114	4	0	2	-155	161	4	3	-1	-30	30	5	1	-6	-100	101	5	5	-6	-43	35	6	5	-9	31	30
3	3	-7	-58	61	4	0	8	-75	74	4	3	1	91	88	5	1	-5	58	59	5	5	-3	-71	74	6	5	-6	42	40
3	3	-6	-47	52	4	0	8	-75	74	4	3	2	-116	111	5	1	-4	33	29	5	5	-2	60	60	6	5	-2	-45	44
3	3	-5	-41	48	4	0	12	83	84	4	3	4	-39	38	5	1	-2	149	147	5	5	7	35	40	6	5	-1	-38	39
3	3	-4	-185	186	4	1	-12	58	49	4	3	6	132	130	5	1	0	55	51	6	0	-12	65	69	6	6	0	31	33
3	3	-3	-26	31	4	1	-8	-170	174	4	3	8	61	38	5	1	2	-245	245	6	0	-8	-163	164	7	0	-10	32	36
3	3	-2	-112	113	4	1	-7	44	39	4	4	-12	29	39	5	1	3	36	33	6	0	-6	-29	33	7	0	-8	43	43
3	3	-1	132	110	4	1	-6	134																					

représentés sur la Fig. 2. Les valeurs indiquées ont été corrigées des mouvements de rotation moléculaire (Schomaker & Trueblood, 1968). Pour B25 comme pour B23, les corrections de longueur sont comprises entre 0,005 et 0,008 Å: les corrections d'angles sont

inférieures à 0,2° pour B25 et à 0,05° pour B23. Les écarts-type estimés sont rapportés dans le Tableau 10.

Remarque: Dans le calcul des écarts-type de B23, il a fallu tenir compte du fait que des atomes en position symétrique interviennent dans certains des longueurs

Tableau 7. B23: facteurs de structure calculés et observés (× 10)

H	K	L	FC	OK	FD	H	K	L	FC	OK	FD	H	K	L	FC	OK	FD	H	K	L	FC	OK	FD
0	0	8	754	181,04	751	0	3	8	264	-89,49	272	1	1	10	91	-0,31	61	1	4	5	105	217,25	105
0	12	131	178,10	145	0	3	9	183	225,21	198	1	1	11	147	-87,79	151	1	4	7	205	173,99	208	
0	16	285	1,74	280	0	3	11	99	135,71	98	1	1	12	76	1,77	69	1	4	8	104	240,79	106	
0	20	251	180,98	249	0	3	12	930	-89,11	932	1	1	13	200	91,39	271	1	4	9	206	10,62	207	
0	24	275	180,63	261	0	3	13	71	64,38	68	1	1	14	92	0,40	101	1	4	10	102	51,21	60	
0	28	118	1,31	109	0	3	15	92	134,33	93	1	1	15	114	92,13	113	1	4	11	75	39,62	74	
0	1	273	275,76	263	0	3	16	58	93,16	62	1	1	16	54	180,14	59	1	4	12	223	-87,57	215	
0	1	2	485	5,99	477	0	3	17	62	95,73	63	1	1	17	62	95,73	63	1	4	13	102	17,92	117
0	1	3	457	-44,55	450	0	3	20	259	91,00	253	1	1	20	196	180,67	195	1	4	14	68	124,78	64
0	1	4	150	268,42	157	0	3	21	89	45,11	93	1	1	21	177	-88,84	173	1	4	15	133	-10,53	129
0	1	5	220	45,58	227	0	3	22	40	135,62	71	1	1	22	40	135,62	71	1	4	16	107	16,40	102
0	1	6	578	180,90	575	0	4	0	204	179,77	208	1	2	0	77	1,23	72	1	4	17	105	167,40	102
0	1	7	238	-43,93	251	0	4	2	249	911,19	247	1	2	7	420	264,73	434	1	5	4	80	146,36	74
0	1	8	98	89,62	112	0	4	3	160	225,99	153	1	2	2	354	78,51	396	1	5	9	97	163,48	98
0	1	9	323	276,01	337	0	4	5	118	136,73	115	1	2	3	475	-54,12	446	1	5	1	54	-14,76	56
0	1	10	122	181,17	221	0	4	6	122	91,81	117	1	2	4	6	122	91,81	117	1	5	14	194,00	141
0	1	11	294	135,73	302	0	4	7	142	46,21	142	1	2	5	244	219,35	256	1	5	4	120	161,79	118
0	1	12	266	-89,45	273	0	4	8	60	180,76	-57	1	2	6	87	166,60	95	1	5	5	236	156,88	227
0	1	13	111	46,70	115	0	4	9	162	135,70	161	1	2	7	420	264,73	434	1	5	6	80	146,36	74
0	1	14	350	1,25	356	0	4	10	146	-87,97	143	1	2	8	249	250,15	256	1	5	9	67	124,92	65
0	1	15	145	135,95	150	0	4	11	88	226,05	90	1	2	9	359	-75,38	370	1	5	11	79	-33,72	85
0	1	16	171	90,30	172	0	4	12	66	-0,17	65	1	2	11	226	107,71	230	1	5	12	51	-72,58	52
0	1	17	138	46,67	137	0	4	15	109	226,17	109	1	2	12	185	-73,47	185	1	5	13	98	-5,52	97
0	1	19	105	-43,50	106	0	4	17	44	-43,98	58	1	2	13	72	145,54	75	1	5	14	70	13,69	67
0	1	22	160	181,67	154	0	4	18	118	91,81	116	1	2	14	97	-75,54	96	1	5	15	80	215,28	80
0	1	23	46	133,96	55	0	5	1	120	226,84	118	1	2	15	231	90,89	232	1	5	16	83	26,30	75
0	1	24	472	0,44	466	0	5	2	112	1,38	115	1	2	16	65	22,04	69	1	6	2	94	17,27	87
0	1	25	157,23	250	0	5	3	132	181,56	134	0	4	1	122	181,56	134	0	6	3	101	181,56	134	
0	2	2	561	90,74	543	0	5	7	149	136,37	147	1	2	18	53	57,86	52	1	6	8	58	89,86	45
0	2	5	358	-44,73	358	0	5	8	79	-89,72	78	1	2	20	114	97,05	104	1	6	14	79	22,64	80
0	2	6	260	91,18	259	0	5	9	57	88,08	61	1	3	85	182,01	81	1	6	15	81	181,32	85	
0	2	7	40	41,38	42	0	5	10	100	181,10	93	1	3	1	209	14,81	213	2	2	1	170	91,27	167
0	2	9	67	-45,51	73	0	5	11	98	-44,15	95	1	3	2	276	114,41	275	2	2	3	428	90,81	427
0	2	10	339	-88,80	343	0	5	12	55	136,57	60	1	3	3	201	84,38	205	2	2	4	405	-89,16	477
0	2	11	251	276,09	251	0	6	0	152	1,65	154	1	3	4	76	140,46	76	2	2	6	340	180,26	354
0	2	13	156	136,57	157	0	6	5	58	135,40	52	1	3	5	167	220,75	167	2	2	7	33	81,68	45
0	2	14	139	-86,90	135	0	6	8	199	181,11	193	1	3	7	118	263,70	121	2	2	9	196	-89,50	202
0	2	15	270	9,17	264	0	6	9	127	135,36	94	1	3	8	55	101,25	256	2	2	10	176	-88,80	174
0	2	17	80	-44,07	79	0	6	10	68	90,83	65	1	3	9	99	195,02	105	2	2	13	256	91,27	263
0	2	18	208	91,41	202	0	6	16	116	1,25	113	1	3	10	293	260,97	298	2	2	14	84	0,90	85
0	2	19	220	9,17	214	0	6	17	69	90,89	68	1	3	11	111	96,38	45	2	2	15	83	91,32	189
0	2	21	89	226,40	92	1	1	2	308	179,85	307	1	3	14	158	-24,80	154	2	2	16	103	181,71	96
0	2	22	76	180,82	75	1	1	3	951	90,48	882	1	3	15	122	154,75	123	2	2	17	80	268,97	79
0	2	26	93	-89,30	86	1	1	4	540	-11,51	555	1	3	18	172	90,41	171	2	2	18	186	-0,12	179
0	3	1	302	225,00	308	1	1	4	540	-11,51	555	1	4	0	75	0,65	73	2	2	21	101	-88,06	99
0	3	7	113	180,28	118	1	1	5	777	-89,39	767	1	4	0	75	0,65	73	2	2	21	101	-88,06	99
0	3	8	184	-44,42	174	1	1	6	59	-11,51	555	1	4	1	290	183,25	288	2	3	0	49	174,18	56
0	3	4	580	91,09	593	1	1	7	282	-84,12	283	1	4	2	110	117,23	108	2	3	1	146	154,26	148
0	3	4	101	45,40	94	1	1	8	461	180,83	473	1	4	3	63	202,90	61	2	3	2	270	189,37	268
0	3	6	37	1,07	39	1	1	9	90	-89,59	101	1	4	4	103	113,48	104	2	3	3	115	202,43	120

* Réflexion non utilisée dans la détermination de la structure.

Tableau 8. B25: agitation thermique (molécule rigide)

$\langle(U_o - U_o)^2\rangle^{1/2} = 0,0010 \text{ \AA}^2$ $\langle\sigma^2(U_o)\rangle^{1/2} = 0,0014 \text{ \AA}^2$

Tests de Burns et coll.

	U_o (Å × 10 ⁴)	$ U_o - U_o $ (Å × 10 ⁴)	$\sigma(U_o)$ (Å × 10 ⁴)	S	θ	R _o	R _c	
Cl(2)	1446	19	7	4	4°	1,36	1,34	?
O(1)	1404	3	24	1	5	1,54	1,52	R
C(1)	1041	15	26	36	4	1,62	1,42	R
C(2)	994	0	26	16	5	1,48	1,43	R
C(3)	1101	8	27	5	13	1,27	1,30	R

Agitation thermique moléculaire

	Tenseur T			Tenseur L					
	Amplitude r.m.s.	Cosinus directeurs (× 10 ³)		Amplitude r.m.s.	Cosinus directeur (× 10 ³)				
T ₁	0,20 Å	261	686	680	L ₁	5,4 Å	-167	-223	960
T ₂	0,16	292	-727	621	L ₂	3,4	401	875	273
T ₃	0,14	920	37	-390	L ₃	2,4	-901	430	-56

Les notations sont les mêmes que celles utilisées dans l'étude de la chlorobenzquinone-1,4 (Rees, 1970).

Tableau 9. *B23: agitation thermique (molécule rigide)*

$$\langle (U_o - U_e)^2 \rangle^{1/2} = 0,0020 \text{ \AA}^2 \quad \langle \sigma^2(U_o) \rangle^{1/2} = 0,0024 \text{ \AA}^2$$

Tests de Burns et coll.

	U_o (\AA \times 10^4)	$ U_o - U_e $ (\AA \times 10^4)	$\sigma(U_o)$ (\AA \times 10^4)	S	θ	R_o	R_e	
Cl(2)	1546	21	14	2	5°	1,58	1,52	R
O(1)	1532	10	39	26	17	1,21	1,21	R
C(6)	1257	6	54	52	7	1,15	1,17	R
C(1)	1127	5	49	28	58	1,20	1,20	NR
C(2)	1030	21	42	15	44	1,08	1,11	NR

Agitation thermique moléculaire

Tenseur T réduit (axes non concourants)					Tenseur L				
	Amplitude r.m.s.	Cosinus directeurs				Amplitude r.m.s.	Cosinus directeurs*		
T_1	0,19 \AA	0	1000	0	L_1	4,7 \AA	-456	0	890
T_2	0,18	218	0	976	L_2	4,0	0	1000	0
T_3	0,16	976	0	-218	L_3	2,9	-890	0	-456

Mouvement hélicoïdal pas (\AA \cdot \text{rad}^{-1})				
Direction	G	D	TH	
L_1	0 \AA	0 \AA	-0,14	-0,012 \AA
L_2	0,56	-0,13	0,04	0,003
L_3	0	0	0,29	0,014

Les notations sont les mêmes que celles utilisées dans l'étude de la chlorobenzoquinone-1,4 (Rees, 1970).

* Multipliés par 10^3 (axes d'inertie).

et angles. Cela explique la forte valeur de $\sigma(\text{C}=\text{C})$ et la valeur relativement faible de $\sigma(\text{C}=\text{C}-\text{Cl})$.

Tableau 10. *Ecart-type estimés moyens*

Longueurs (\AA \times 10^{-3})	$B25$		$B23$
	C-C	4,5	7
C=C	4	9	
C=O	4	5	
C-Cl	3	4,5	
Angles (°)	C-C-C	0,3	0,4
	C-C=C	0,3	0,3
	C-C=O	0,3	0,45
	C-C-Cl	0,2	0,35
	C=C-Cl	0,25	0,2

Plans moyens

Nous avons déterminé, pour chaque structure, d'une part l'équation du meilleur plan passant par tous les atomes lourds (plan Cl, O, C), d'autre part celle du meilleur plan passant par les atomes de carbone (plan C). Ces équations se rapportent au système d'axes défini par les vecteurs de base \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c}^* , normés à 1 \AA. Le Tableau 11 donne les résultats de ce calcul.

Aucune des molécules n'est parfaitement plane. Les déformations sont surtout importantes pour $B23$. Pour cette molécule, même les atomes de carbone ne sont pas coplanaires. Les atomes de chlore et d'oxygène voisins s'écartent de part et d'autre du plan moyen du cycle des atomes de carbone.

Ces déplacements sont évidemment attribuables aux fortes interactions stériques, surtout à celles entre Cl(2) et Cl(3). On peut remarquer que les atomes de carbone liés à un chlore ou un oxygène sont déplacés

du même côté du plan moyen que ces derniers. Dans $B25$, le cycle des atomes de carbone est plan, à la précision des résultats près. Les atomes de chlore et d'oxygène voisins sont légèrement déplacés de part et d'autre de ce plan.

Distances intermoléculaires

Les distances intermoléculaires inférieures à 3,7 \AA ont été calculées systématiquement.

Pour $B25$, des distances inférieures à la somme des rayons de van der Waals (SRVW) ont été observées entre la molécule en position x, y, z centrée à l'origine, et les molécules:

$$\begin{array}{lll} \text{i} & x, & 1+y, & z \\ \text{ii} & x-1, & \frac{1}{2}-y, & \frac{1}{2}+z \\ \text{iii} & x, & -\frac{1}{2}-y, & \frac{1}{2}+z. \end{array}$$

Ces distances sont les suivantes:

$$\begin{array}{ll} \text{C}(3) \dots \text{C}(6) \text{ (i):} & 3,57 \text{ \AA} \text{ (SRVW} = 3,60) \\ \text{Cl}(2) \dots \text{O}(4) \text{ (ii):} & 3,10 \text{ (SRVW} = 3,14) \\ \text{O}(1) \dots \text{C}(4) \text{ (iii):} & 3,09 \text{ (SRVW} = 3,16). \end{array}$$

Dans le cristal $B23$, une seule distance intermoléculaire est inférieure à la somme des rayons de van der Waals:

$$\text{Cl}(2) \text{ (i)} \dots \text{O}(1) \text{ (ii): } 3,01 \text{ \AA} \text{ (SRVW} = 3,14)$$

(la molécule (i) est en position x, y, z et la molécule (ii) en position $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{4}-z$).

Les courtes distances Cl \dots O observées dans $B25$ et surtout $B23$ peuvent être attribuées à de faibles interactions du type donneur-accepteur, comme il en a

Tableau 11. *Plans moyens*

		B25		B23	
Equation		Plan C, O, Cl	Plan C	Plan C, O, Cl	Plan C
<i>u</i>		0,5936	0,5987	0,6307	0,6267
<i>v</i>		0,5920	0,5863	-0,6307	-0,6267
<i>w</i>		0,5451	0,5457	-0,4521	-0,4633
<i>d</i>		0	0	0	0
Distances ($\text{\AA} \times 10^3$)					
	C(6)	-10	0,5	7	-1
	C(1)	-2	-0,5	27	8
	C(2)	10	0,5	-6	-14
	O(1)	3	6	51	18
	Cl(2)	-1	-20	-16	-36
	H(6)	-80	-60	-20	-30
χ^2		22	0,08	367	13
<i>v</i>		3	1	4	2
$P(\chi^2 \geq \chi_0^2)$		$\leq 0,01$	0,8	$\leq 0,01$	$< 0,01$

Les notations sont les mêmes que dans l'étude de la chlorobenzoquinone-1,4 (Rees, 1970).

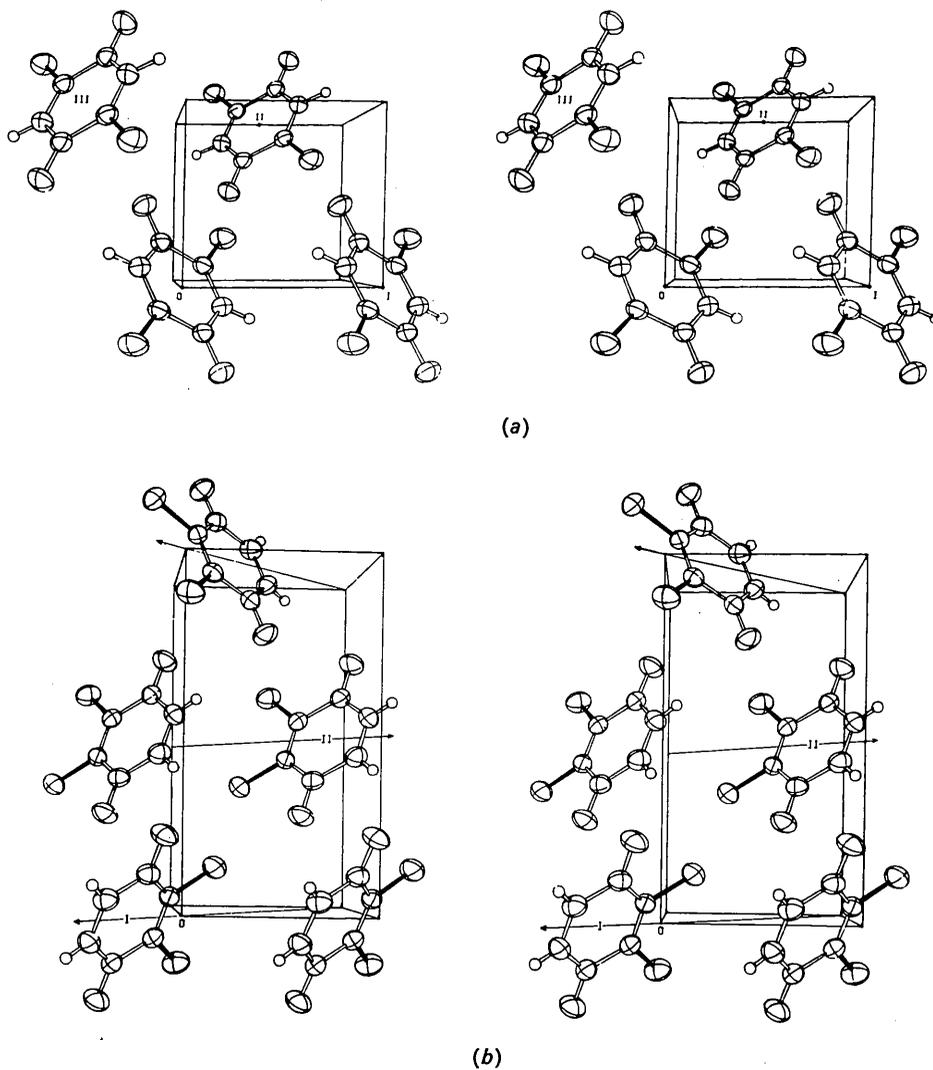


Fig. 3. Ellipsoïdes de vibration et disposition des molécules dans le cristal. (a) B25, (b) B23. (Les explications sont données dans le texte.)

fréquemment été rencontré dans des composés bromés, entre autres la dibromo-2,5-benzoquinone-1,4 (Rees, Haser & Weiss, 1966a).

La courte distance C=O...C=O observée dans *B25* pourrait traduire une interaction du même type que celle observée dans la dichloro-2,6-benzoquinone-1,4. Mais dans ce dernier composé cette distance est beaucoup plus courte (2,84 Å).

L'empilement des molécules de *B25* a été représenté sur la Fig. 3(a). Les conventions du dessin sont celles déjà utilisées pour la chlorobenzoquinone-1,4 (Rees, 1970). La demie-maille représentée est définie par les vecteurs $-a$ (vers l'arrière de la Figure), b (horizontal) et $c/2$ (vertical). La structure cristalline de *B23* a été représentée sur la Fig. 3(b). La demie-maille représen-

tée est définie par les vecteurs a (horizontal), b (vers l'arrière) et $c/2$ (vertical).

Références

- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
 PREWITT, C. T. (1962). *FORTTRAN Crystallographic Least Squares Program*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 REES, B. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1292.
 REES, B., HASER, R. & WEISS, R. (1966a). *Bull. Soc. chim. Fr.* **8**, 2658.
 REES, B., HASER, R. & WEISS, R. (1966b). *Bull. Soc. chim. Fr.* **8**, 2666.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 1311

Les Dérivés Chlorés de la Benzoquinone-1,4. IV. Étude des Variations de la Géométrie Moléculaire

PAR B. REES

*Laboratoire de Cristallogénie, Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, 67- Strasbourg, France**

(Reçu le 17 décembre 1969)

The molecular geometries of *p*-benzoquinone, chloro-*p*-benzoquinone, dichloro-*p*-benzoquinones and tetrachloro-*p*-benzoquinone (chloranil) are compared and discussed. The electronic populations are calculated by Hoffmann's extended-Hückel molecular orbital method. The geometrical variations affect principally the six-membered carbon ring. A satisfactory correlation is found between the observed carbon-carbon bond lengths and the corresponding calculated π -electron overlap populations. All substituted molecules are significantly non-planar and there is a correlation between the out-of-plane displacements of the carbon atoms and those of the attached hetero-atoms (chlorine or oxygen).

Introduction

Des différences, souvent statistiquement significatives, ont été observées entre les géométries moléculaires de la benzoquinone-1,4 (PBQ) (Trotter, 1960) et de ses dérivés chlorés: la chlorobenzoquinone-1,4, désignée dans la suite par *A*; les dichlorobenzoquinones-1,4, *B25*, *B26* et *B23* (les chiffres indiquent la position des substituants); la tétrachlorobenzoquinone-1,4, que nous désignerons par *D* (Chu, Jeffrey & Sakurai, 1962).

Nous analyserons ces différences et essaierons de les expliquer par des considérations de population électronique.

Géométrie moléculaire et structure électronique

Les longueurs de liaison et les angles de valence déterminés par diffraction de rayons X sont rappelés sur la Fig. 1 pour les six composés étudiés.

Les populations électroniques, telles qu'elles ont été

définies par Mulliken (1955), ont été calculées à partir des résultats d'un calcul d'orbitales moléculaires. Nous avons appliqué une méthode de Hückel étendue (Hoffmann, 1963). Pour que les résultats de ce calcul soient indépendants des variations géométriques observées, nous avons attribué une géométrie identique aux six composés et supposé les molécules planes ($z=0$). Les coordonnées x et y des noyaux atomiques supposées dans ce calcul sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques supposées dans le calcul d'orbitales moléculaires*

(En Ångström dans un système d'axes orthonormé); $z=0$.

	X	Y
C(1)	-1,415	0
C(2)	-0,656	1,255
C(3)	0,656	1,255
C(4)	1,415	0
C(5)	0,656	-1,255
C(6)	-0,656	-1,255
O(1)	-2,633	0
O(4)	2,633	0
Cl	$\pm 1,582$	$\pm 2,695$

* Equipe de recherche associée au C.N.R.S.