

## Structure Cristalline de Complexes Aniline-Phénol. I. Aniline-2,4,5-trichlorophénol

PAR I. VAN BELLINGEN\*, G. GERMAIN, P. PIRET ET M. VAN MEERSSCHE  
*Laboratoire de Chimie physique et de Cristallographie, Université de Louvain,  
 Schapenstraat 39, B3000, Louvain, Belgique*

(Reçu le 11 juin 1970)

The crystal structure of aniline-2,4,5-trichlorophenol has been determined by X-ray diffraction. Space group  $P2_1/c$ ,  $a=8.615$ ,  $b=8.596$ ,  $c=17.624$  Å,  $\beta=102.26^\circ$ ;  $Z=4$ . The crystal is made up of dimers (two molecules of aniline and two of phenol) linked by four hydrogen bonds (2 N-H...O, 3.13 Å and 2 O-H...N, 2.78 Å).

### Introduction

Dans le but d'obtenir des résultats originaux relatifs à la complexation d'amines aromatiques par des donneurs de protons, nous avons déterminé, par diffraction de rayons X, la structure cristalline des complexes aniline-2,4,5-trichlorophénol et aniline-pentachlorophénol. Nous avons choisi ces deux substances, chimiquement très voisines et donc intéressantes à comparer, parce qu'elles nous offriraient l'occasion de confronter les résultats de l'analyse aux rayons X avec ceux obtenus par Zeegers-Huyskens (1967) en spectrométrie infrarouge.

### Données cristallographiques

Les cristaux ont été obtenus à la température ordinaire par évaporation d'une solution de 2,4,5-trichlorophénol et d'aniline dans du chloroforme. Ce sont des prismes incolores allongés suivant l'axe  $b$ . Leur point de fusion est de  $94,5^\circ\text{C}$ .

Système cristallin: monoclinique.

Groupe spatial:  $P2_1/c$ .

Absences systématiques:

réflexions  $h0l$  pour  $l=2n+1$  et  $0k0$  pour  $k=2n+1$ .

Paramètres:  $a=8,615$  (3) Å  
 $b=8,596$  (3)  
 $c=17,624$  (5)  
 $\beta=102,26$  (3)°

Volume de la maille:  $V=1305$  Å<sup>3</sup>.

Nombre d'unités  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{OH}$  par maille:  
 $Z=4$ .

Densité:

$d_m=1,485$  (mesurée par équilibre indifférent dans une solution aqueuse de KI).

$d_c=1,478$  (calculée) g.cm<sup>-3</sup>.

Coefficient d'absorption linéaire:

$\mu(\text{Cu } K\alpha)=62,0$  cm<sup>-1</sup>.

Les paramètres, après avoir été mesurés sur des films de Weissenberg, ont été précisés par réflexion en retour à l'aide d'une caméra transformée selon Herbstein (1963). Utilisant les rayonnements incidents  $\text{Cu } K\alpha$  et  $\text{Co } K\alpha$ , nous avons pris des clichés des plans réciproques  $0kl$  et  $h0l$ . L'affinement des paramètres a été effectué par la méthode d'extrapolation que nous avons mise au point pour permettre la prise en considération de réflexions d'indices généraux (Van Bellinghen, 1970).

Le spectre de diffraction a été enregistré par la technique des films superposés dans une caméra de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration; rayonnement incident  $\text{Cu } K\alpha$ . Sous l'effet des rayons X, les cristaux subissent une altération se traduisant par une coloration bleue et dont résulte un brouillage progressif du spectre; cet inconvénient nous a obligé à utiliser successivement trois échantillons. En raison de leur volatilité, nous les avons montés dans des tubes en verre de Lindemann.

Les intensités de 1602 réflexions ont été évaluées visuellement (strates  $h0l$  à  $h5l$ ). Aux 482 réflexions 'inobservées' comprises dans ce total, des intensités égales au tiers du minimum observable ont été attribuées. Les faibles dimensions des cristaux, de l'ordre de  $0,15 \times 0,15 \times 0,30$  mm (0,30 mm suivant l'axe de rotation  $b$ ) nous ont permis de négliger l'absorption. Nous avons corrigé les intensités par le facteur de Lorentz-polarisation et ramené les différentes strates à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson (1942), qui fournit en même temps le coefficient global de température,  $B=4,3$  Å<sup>2</sup>.

### Détermination de la structure

Nous avons cherché à déterminer les signes des facteurs de structure par la méthode directe d'addition symbolique (Karle & Karle, 1966), appliquant le programme expérimental *LSAM* (Logical Symbolic Addition Method—cas centrosymétrique) élaboré par Germain & Woolfson (1968).

Le Tableau I donne des moyennes et la distribution des facteurs de structure normalisés  $E$ . Les différentes étapes du calcul peuvent se résumer comme suit. On

\* Titulaire d'une bourse de spécialisation de l'Institut pour l'encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (IRSIA).

calculé, à partir des 250  $E$  les plus forts, les relations de Sayre et les probabilités correspondantes, par la formule de Cochran & Woolfson (1955). On attribue le signe positif à trois réflexions, respectant les conditions de fixation de l'origine et des lettres symbolisant des signes à six autres. Ces réflexions sont fortes et choisies parmi celles qui se rencontrent le plus fréquemment dans les triples produits (dont seuls les 1000 plus probables sont considérés); elles forment la base, reprise au Tableau 2. On effectue alors la détermination symbolique des signes de toutes les réflexions en utilisant la relation

$$s(\mathbf{h}) \simeq s \left[ \sum_{\mathbf{h}'} s(\mathbf{h}') s(\mathbf{h} - \mathbf{h}') \right]$$

dont on calcule aisément la probabilité (Woolfson, 1961). On obtient aussi des relations entre symboles. Les dix plus fréquentes sont consignées au Tableau 3 (où  $s_i = +1$ ).

Tableau 1. Moyennes et distribution des  $E$ 

	Expérience	Centro-symétrique	Non-centrosymétrique
$\langle  E  \rangle$	0,787	0,798	0,886
$\langle  E^2 - 1  \rangle$	1,014	0,968	0,736
$\langle  E ^2 \rangle$	0,999	1,000	1,000
$ E  > 3$	0,43%	0,3%	0,01%
$ E  > 2$	5,2%	5,0%	1,8%
$ E  > 1$	30,8%	32,0%	36,8%

Tableau 2. Réflexions de la base

$h$	$k$	$l$	$E$	Signes
-4	2	7	3,53	+
-2	1	4	3,07	+
1	2	3	2,75	+
0	2	15	3,39	$a$
2	1	12	3,28	$b$
4	4	8	3,33	$c$
9	1	6	2,67	$d$
3	3	15	2,56	$e$
-2	1	3	2,70	$f$

Tableau 3. Relations entre symboles

Relation	Fréquence
$b = s_1$ (1)	67
$ab = s_2$ (2)	67
$be = s_3$ (3)	22
$a = s_4$ (4)	14
$f = s_5$ (5)	12
$ac = s_6$ (6)	9
$ae = s_7$ (7)	8
$bc = s_8$ (8)	7
$abf = s_9$ (9)	6
$bf = s_{10}$ (10)	3

On procède alors à la résolution d'un système de relations entre symboles, linéairement indépendantes, choisies parmi les plus fréquentes. Partant des relations (1), (2), (3), (5) et (6) nous trouvons:

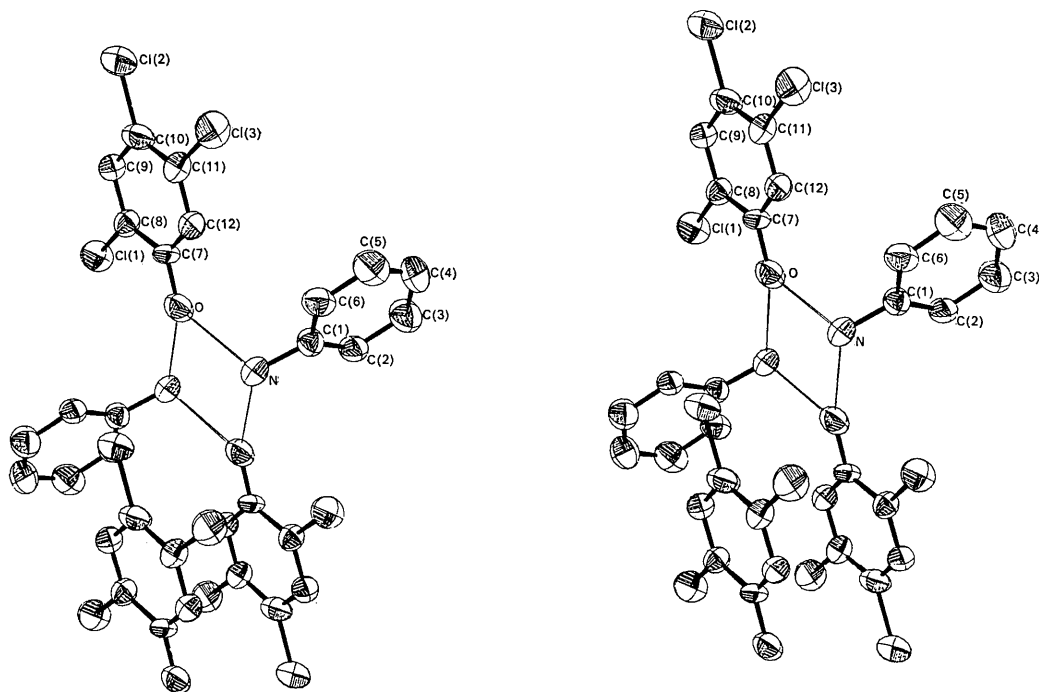


Fig. 1. Paire stéréoscopique représentant une partie de la structure du cristal aniline-2,4,5-trichlorophénol vue suivant  $c^*$  (programme de Johnson, 1965).

$$\begin{aligned} a &= s_1 s_2 \\ b &= s_1 \\ c &= s_1 s_2 s_6 \\ e &= s_1 s_3 \\ f &= s_5 \end{aligned}$$

On suppose aussi qu'une relation du système peut être en défaut. Cinq autres solutions sont donc déduites de la précédente en posant successivement que  $s_6$ ,  $s_5$ ,  $s_3$ ,  $s_2$ ,  $s_1$  est égal à  $-1$  au lieu de  $+1$ . Compte tenu du fait que  $d$  demeure indéterminé, ceci porte à 12 le nombre de solutions qui seront calculées dans le cas présent. La dernière étape consiste à calculer les signes de toutes les réflexions à partir des différentes solutions de base. Les séries qui vérifient le plus grand nombre de relations de Sayre sont mentionnées au Tableau 4.

Tableau 4. Différentes solutions classées d'après le nombre ( $n$ ) de relations de Sayre vérifiées sur 1,000

	$s_i$	$d$	$n$	Synthèse de Fourier
I	Tous +	+	986	Pseudostructure (1)
II	Tous +	-	986	Pseudostructure (2)
III	Tous + sauf $s_6$	+	951	Indéchiffrable
IV	Tous + sauf $s_6$	-	951	Indéchiffrable
V	Tous + sauf $s_5$	+	933	Très voisine de (1)
VI	Tous + sauf $s_5$	-	933	Très voisine de (2)
VII	Tous + sauf $s_3$	+	927	Indéchiffrable
VIII	Tous + sauf $s_3$	-	927	Structure vraie

La solution exacte n'est apparue qu'en huitième position. Nous avons donc affaire à un cas où le processus d'addition symbolique fournit un signe faux pour une réflexion de la base: le signe trouvé pour le symbole  $e$  est incorrect du fait que la relation entre symboles (3) n'est pas respectée. Il semble étonnant que, pour une structure de complexité moyenne (68 atomes par maille), une relation aussi fréquente soit en défaut.

Observons toutefois que la réflexion à laquelle est attribué le symbole  $e$  est la plus faible de la base. Nous trouvons ici une justification typique de la conception du programme *LSAM* qui prévoit ce cas. Notons encore que nous avons ultérieurement dénombré cinq signes faux parmi les 213 signes de la solution VIII.

Décrivons comment nous avons dégagé cette solution de l'ensemble des solutions obtenues. La première

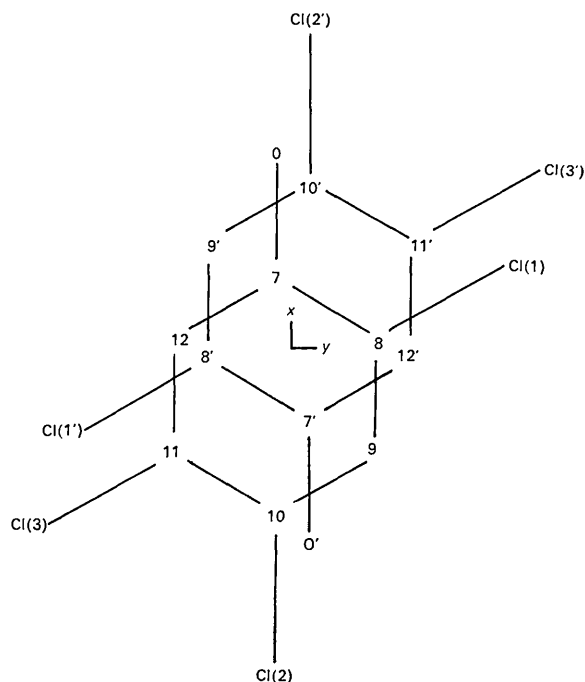


Fig. 2. Projection d'une paire de molécules de 2,4,5-trichlorophénol voisines perpendiculairement à leurs plans moyens.

Tableau 5. Coordonnées atomiques en dix-millièmes de paramètres avec écarts-type, et facteurs de température

Facteurs isotropes  $B$  (avant affinement anisotrope) et valeurs des  $\beta_{ij} (\times 10^4)$  des facteurs de température anisotropes:

$$\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{23}kl + \beta_{31}lh)].$$

	$x$	$y$	$z$	$B$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{23}$	$\beta_{13}$
N	3466 (9)	9751 (11)	8783 (5)	4,1 Å <sup>2</sup>	117	123	46	45	11	18
C(1)	1957 (10)	8976 (13)	8581 (5)	3,3	114	116	29	-15	-13	27
C(2)	883 (11)	9114 (13)	9057 (5)	4,0	144	99	40	-21	-34	58
C(3)	-532 (13)	8239 (16)	8878 (7)	5,0	170	165	58	-67	-76	65
C(4)	-839 (12)	7204 (17)	8246 (7)	5,3	124	189	59	-69	-35	-14
C(5)	260 (13)	7102 (16)	7792 (6)	4,8	187	166	42	-36	47	-14
C(6)	1634 (12)	7980 (14)	7946 (6)	4,3	164	113	36	-17	9	-1
O	5800 (7)	8049 (9)	9772 (4)	4,2	138	122	44	-53	36	17
Cl(1)	8437 (3)	6565 (4)	10832 (1)	4,6	166	155	37	-25	21	-20
Cl(2)	7168 (3)	1738 (4)	8884 (2)	5,1	211	115	43	-48	11	47
Cl(3)	4379 (3)	3701 (4)	7830 (1)	4,8	172	181	37	16	43	2
C(7)	6073 (10)	6630 (13)	9541 (5)	3,7	132	55	37	-6	14	42
C(8)	7305 (10)	5767 (13)	9995 (5)	3,2	111	115	27	14	3	16
C(9)	7653 (10)	4307 (13)	9796 (5)	3,6	126	107	35	-3	-13	37
C(10)	6721 (12)	3625 (14)	9133 (6)	4,2	183	92	42	-51	3	55
C(11)	5536 (10)	4496 (14)	8676 (5)	3,4	122	133	29	30	1	29
C(12)	5195 (10)	5953 (13)	8877 (5)	3,5	112	111	32	13	10	16
H(1)	3900	10700	9400							
H(2)	3650	10300	8300							
H(3)	5050	8550	9250							

conduit à une synthèse de Fourier des  $E$  où apparaissent nettement des molécules de trichlorophénol et des cycles benzéniques enchevêtrés; deux atomes de Cl de molécules de phénol voisines ne sont distants que d'environ 2,6 Å (rayon de van der Waals du Cl = 1,8 Å). La série de Fourier II révèle des molécules de 2,4,5-trichlorophénol parallèles aux précédentes; elle est à rejeter parce que ces molécules s'interpénètrent. Après avoir dû écarter aussi les séries III et IV, indéchiffrables, et les séries V et VI (qui ne diffèrent des solutions I et II que par quatre signes), nous avons calculé la fonction de Patterson ponctualisée à trois dimensions. Elle est apparue difficile à interpréter. Cependant, sa connaissance nous a permis de poursuivre une exploration rapide des solutions VII et suivantes, consistant à confronter les vecteurs reliant les 12 pics les plus intenses des séries de Fourier (atomes de Cl présumés) et les principaux maxima de la fonction de Patterson. Un accord satisfaisant a ainsi été trouvé pour la seule série de Fourier VIII. En la visualisant alors à trois dimensions, nous avons observé que tous les atomes y apparaissaient. Les coordonnées atomiques ont été introduites dans un calcul avec tous les facteurs de structure et remesurées sur une seconde synthèse de Fourier.

Il est apparu, en comparant les pseudostructures I, II, V et VI à la structure vraie VIII, que les premières montrent toujours des fragments de molécules bien orientés mais incorrectement localisés dans la maille. De ce fait, on note toujours des coïncidences approxi-

matives entre un certain nombre de vecteurs interatomiques des pseudostructures et ceux de la structure vraie.

Notons enfin qu'ultérieurement nous avons recommencé les calculs en utilisant une nouvelle version du programme *LSAM* dans laquelle le choix de la base se fait de manière plus rigoureuse (Germain, Main & Woolfson, 1970). La solution vraie est alors apparue en premier lieu dans l'ordre des probabilités.

### Affinements

Les coordonnées et facteurs de température atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés, consistant à rendre minimum l'expression  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ . Le schéma de pondération adopté était de la forme classique  $w = 1/(a + |F_o| + c|F_o|^2)$  proposée par Cruickshank (1961). Les facteurs de diffusion atomiques ont été empruntés aux *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Les interactions entre paramètres relatifs à des atomes différents étaient négligées (approximation des blocs diagonaux).

Appliquant d'abord aux facteurs de diffusion atomiques des coefficients de température isotropes, nous avons obtenu un indice de désaccord  $R$  de 12% (réflexions inobservées incluses). Ensuite un affinement anisotrope a donné  $R = 9,3\%$ . Finalement une synthèse de Fourier des différences a montré les positions, assez imprécises, de tous les atomes d'hydrogène. Les paramètres atomiques finaux sont donnés au Tableau 5. La

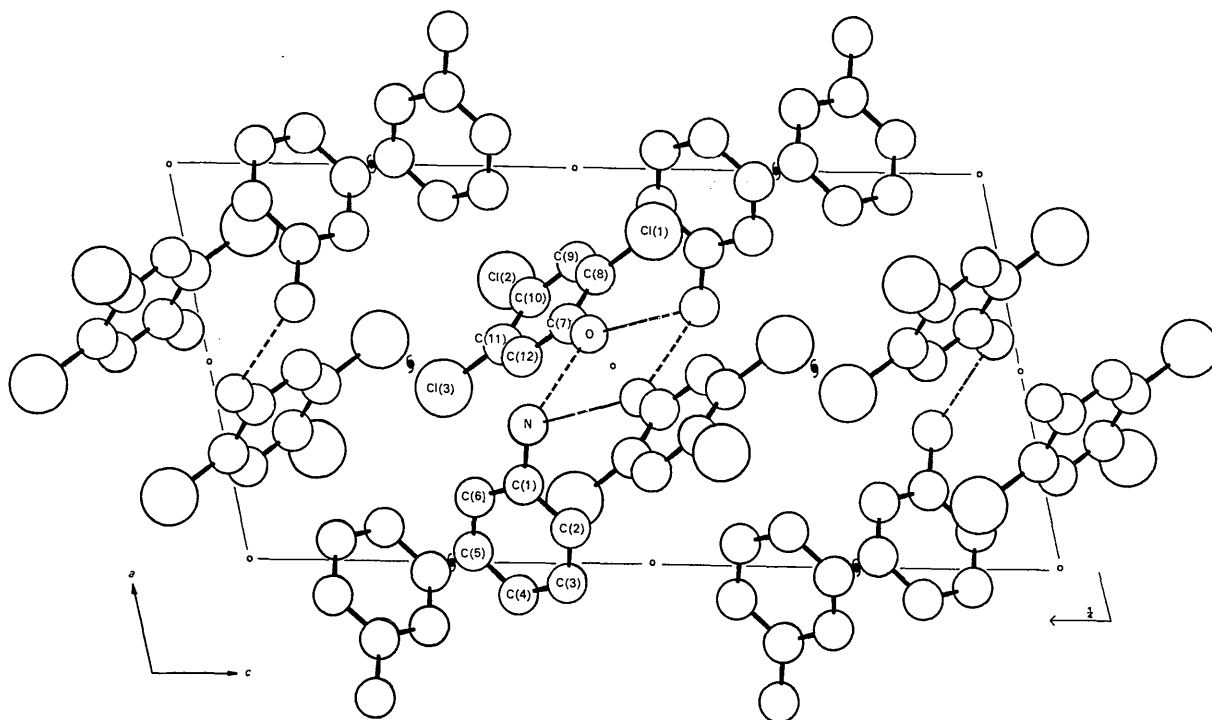


Fig. 3. Projection de la structure de l'aniline-2,4,5-trichlorophénol suivant  $b$ .

liste des facteurs de structure observés et calculés peut être obtenue en s'adressant à notre laboratoire.

### Description et discussion de la structure

Le cristal est constitué de dimères, unités centrosymétriques de deux molécules d'aniline et de deux molécules de trichlorophénol, disposées de façon à ce que deux atomes d'oxygène et deux atomes d'azote occupent les sommets d'un parallélogramme.

La Fig. 1 (paire stéréoscopique avec ellipsoïdes de vibration, volumes où la probabilité de présence des centroïdes des atomes est de  $\frac{1}{2}$ ) représente un dimère et une molécule de phénol d'un dimère voisin vus suivant  $c^*$ , les axes  $a$  et  $b$  sont respectivement horizontal et vertical. Les facteurs de température  $B$  (voir Tab-

leau 5) augmentent pour les atomes de l'aniline à mesure qu'ils s'éloignent de l'azote; ceci se remarque aussi à l'accroissement des volumes des ellipsoïdes.

Les dimères s'enchaînent suivant l'axe  $b$  par le jeu d'interactions entre des molécules de trichlorophénol appartenant à des dimères différents. Ces molécules se disposent autour d'un centre de symétrie de manière à ce que leurs moments dipolaires soient antiparallèles. La Fig. 2 montre une telle paire en projection suivant la direction normale aux plans moyens des molécules. La distance intermoléculaire vaut 3,53 Å, soit un peu plus que les distances (de l'ordre de 3,4 Å) entre feuillets parallèles dans le graphite, les hydrocarbures polynucléaires, des composés aromatiques ou les complexes  $\pi$ -donneur- $\pi$ -accepteur cristallins (Andrews & Keefer, 1964). L'on peut distinguer dans la structure

Tableau 6. Distances et angles avec écarts-type

Distances		Aniline		Distances	
C(1)—N	1,437 (13) Å	N—C(1)—C(2)	119,9 (0,9)°	C(2)—C(1)—C(6)	119,8 (0,9)
C(1)—C(2)	1,379 (13)	C(6)—C(1)—N	120,1 (0,9)	C(1)—C(2)—C(3)	118,1 (1,0)
C(2)—C(3)	1,410 (16)	C(2)—C(3)—C(4)	121,5 (1,1)	C(3)—C(4)—C(5)	117,9 (1,1)
C(3)—C(4)	1,406 (18)	C(4)—C(5)—C(6)	121,4 (1,1)	C(5)—C(6)—C(1)	120,8 (1,0)
C(4)—C(5)	1,367 (16)				
C(5)—C(6)	1,382 (16)				
C(6)—C(1)	1,389 (15)				

Distances		2,4,5-Trichlorophénol		Angles	
C(7)—O	1,323 (13) Å	O—C(7)—C(8)	118,5 (0,9)°	C(12)—C(7)—C(8)	118,3 (0,9)
C(8)—Cl(1)	1,729 (9)	C(12)—C(7)—O	123,2 (0,9)	Cl(1)—C(8)—C(9)	118,2 (0,7)
C(10)—Cl(2)	1,745 (12)	C(7)—C(8)—C(9)	121,8 (0,9)	C(7)—C(8)—Cl(1)	120,0 (0,7)
C(11)—Cl(2)	1,747 (10)	C(8)—C(9)—C(10)	119,0 (0,9)	Cl(2)—C(10)—C(11)	122,2 (0,8)
C(7)—C(8)	1,398 (13)	C(9)—C(10)—C(11)	118,9 (1,0)	C(9)—C(10)—Cl(2)	118,8 (0,8)
C(8)—C(9)	1,354 (15)	Cl(3)—C(11)—C(12)	118,0 (0,8)	C(10)—C(11)—C(12)	121,7 (1,0)
C(9)—C(10)	1,397 (14)	C(10)—C(11)—Cl(3)	120,2 (0,8)	C(11)—C(12)—C(7)	120,1 (0,9)
C(10)—C(11)	1,379 (15)				
C(11)—C(12)	1,350 (16)				
C(12)—C(7)	1,381 (13)				
Cl(1)—O	2,913 (11)				
Cl(2)—Cl(3)	3,190 (7)				

Distances		Liaisons hydrogène		Angles	
N—O	2,779 (11) Å	O—N—O'	79,2 (3)°	H(1)—N—H(2)	109°
N—O'	3,127 (11)	C(1)—N—O	114,0 (6)	H(2)—N—H(3)	113
N—H(1)	1,3	C(1)—N—O'	119,9 (6)	H(1)—N—H(3)	86
N—H(2)	1,0	N—O—N'	100,8 (3)	O—N—H(1)	4
O—H(3)	1,1	C(7)—O—N	116,5 (6)	C(7)—O—H(3)	102
		C(7)—O—N'	142,1 (6)	N—O—H(3)	18
		C(1)—N—H(1)	124	N—H(1)—O'	172
		C(1)—N—H(2)	108	N—H(3)—O	152
		C(1)—N—H(3)	114		

N': 1 - x, -y, 2 - z  
O': 1 - x, -y, 2 - z

Quelques distances intermoléculaires

N—Cl(2')	3,589 (9)	Cl(2'):	x, y - 1, z
N—Cl(1')	3,694 (10)	Cl(1'):	1 - x, -y, 2 - z
N—Cl(3')	3,819 (9)	Cl(3'):	1 - x, y - $\frac{1}{2}$ , $\frac{3}{2}$ - z
O—Cl(2')	3,832 (8)		
O—Cl(2'')	3,839 (7)	Cl(2''):	1 - x, 1 - y, 2 - z
Cl(1)—Cl(2'')	3,731 (4)	Cl(3''):	1 - x, 1 - y, 2 - z

une espèce d'autoassociation des dimères par interactions de charges  $\pi$  des molécules de trichlorophénol.

La projection du contenu de la maille entière suivant l'axe  $b$  (Fig. 3) montre la disposition des colonnes de dimères et le jeu des éléments de symétrie.

Aux Tableaux 6 et 7 sont consignées les données géométriques essentielles. La moyenne des longueurs des trois liaisons C-Cl est de  $1,740 \pm 0,006$  Å. Si on excepte les liaisons C(8)-C(9) et C(11)-C(12) du phénol, qui sont plus courtes que les autres liaisons C-C, la moyenne des longueurs de ces dernières est égale à  $1,389$  Å. La molécule de trichlorophénol est plane; les écarts au plan moyen ne dépassent pas  $0,02$  Å. Pour la molécule d'aniline on observe un écart important de l'azote au plan des carbones ( $0,13$  Å; angles N-C(1)-C(4):  $175^\circ$ ).

Tableau 7. Plans moyens

Système d'axes trirectangle dont X est dirigé suivant  $a$  et Z suivant  $c$ .\*

Cycle de l'aniline

$$-0,346 X + 0,739 Y - 0,578 Z + 2,308 = 0 \quad (I)$$

2,4,5-Trichlorophénol (tous les atomes)

$$-0,769 X - 0,362 Y + 0,526 Z - 5,307 = 0 \quad (II)$$

Distances au plan (I)		Distances au plan (II)	
N	-0,135 (9) Å	O	0,017 (7)
C(1)	-0,003 (10)	Cl(1)	-0,003 (3)
C(2)	-0,008 (10)	Cl(2)	0,014 (3)
C(3)	0,013 (13)	Cl(3)	-0,009 (3)
C(4)	-0,006 (13)	C(7)	0,000 (10)
C(5)	-0,005 (12)	C(8)	-0,005 (9)
C(6)	0,010 (11)	C(9)	-0,019 (9)
		C(10)	0,020 (11)
		C(11)	-0,013 (9)
		C(12)	-0,001 (9)

Angle (I)-(II):  $71^\circ$

Distance (II)-(II'):  $3,53$  Å (II'):  $1-x, 1-y, 2-z$

Pour les trois atomes d'hydrogène les plus proches de l'azote et de l'oxygène, des coordonnées ont été relevées dans une série de Fourier de différences. Les écarts-type, évalués d'après le profil des pics, sont de l'ordre de  $0,15$  Å. La Fig. 4 donne une représentation des positions expérimentales des atomes H(1), H(2) et H(3) (projection suivant  $a$ ) et montre que nous avons affaire à des quadrilatères de liaisons hydrogène de type normal, c'est-à-dire non ionique.

Etant donné les réserves qu'appelle la localisation d'atomes d'hydrogène par diffraction de rayons X, il peut être objecté qu'une conclusion basée sur les seules données précédentes n'offre pas de certitude suffisante. Cependant, l'examen des distances et angles impliquant des atomes de N, O et C incline également à penser qu'il n'y a pas de transfert de proton de la fonction phénol sur l'atome d'azote le plus proche.

Considérons d'abord les distances N-O et N-O' dans les deux configurations suivantes, qui seraient possibles *a priori*:

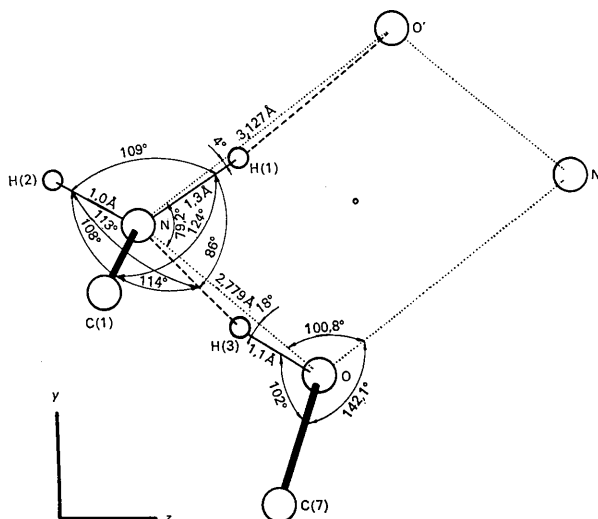
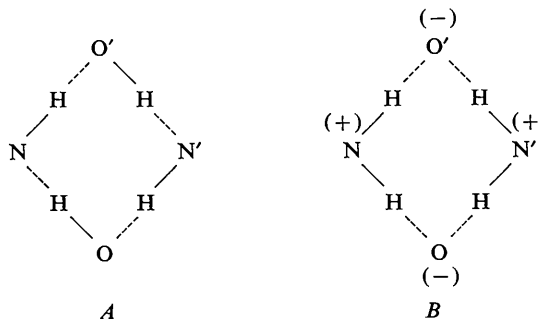


Fig. 4. Illustration des positions expérimentales des atomes H(1), H(2) et H(3).



Les longueurs des trois types de ponts représentés dans ces deux schémas sont, selon Wallwork (1962), proches de:

$$\begin{aligned} \text{O}-\text{H}\cdots\text{N} & 2,89 \text{ \AA} \\ \text{N}-\text{H}\cdots\text{O} & 3,03 \\ \text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^- & 2,84. \end{aligned}$$

Les liaisons N-H...O sont donc vraisemblablement plus longues que les liaisons O-H...N. Ceci rend le schéma A plausible, vu que N-O mesure  $2,78$  Å et N-O'  $3,13$  Å. Par contre, l'hypothèse B est peu probable: en effet, les quatre ponts y sont du même type N<sup>+</sup>-H...O<sup>-</sup>; or si la distance N-O est voisine de  $2,84$  Å, la distance N-O' est par trop supérieure à cette valeur.

Remarquons que cette argumentation en faveur du caractère non ionique du pont N...O n'a de sens que si l'on postule l'existence d'une liaison hydrogène N...O'. Les résultats de la série de Fourier des différences quant à l'orientation des deux vecteurs N-H(1) et N-H(2) laissent subsister peu de doute sur ce point.

On peut penser que la distance C-N doit être plus courte dans l'aniline que dans l'ion anilinium. Or, nous trouvons dans aniline-2,4,5-trichlorophénol et dans aniline-pentachlorophénol des distances C(1)-N sensi-

blement différentes (respectivement 1,437 et 1,483 Å) (somme des rayons de covalence: 1,47 Å). Comme nous verrons plus loin qu'il y a certainement des ions anilinium dans le second cristal, la valeur de la distance C(1)-N dans le premier ne porte pas à croire qu'il y ait transfert de proton.

Deux arguments renforcent donc l'indication fournie par la série de Fourier de différences à propos de la nature de la liaison hydrogène N...O. Nous en concluons que les molécules d'aniline et de 2,4,5-trichlorophénol ne sont pas ionisées. Il se pose finalement le problème de l'interprétation du spectre infrarouge, qui laisserait plutôt prévoir des liaisons hydrogène ioniques (Zeegers-Huyskens, 1967).

Bien que les protons de liaison puissent, *a priori*, subir une légère influence du voisinage d'atomes de chlore, il est à remarquer qu'aucun d'entre eux n'est proche d'un vecteur N-Cl. Il n'y a pas lieu de soupçonner l'existence d'une liaison N-H...Cl (non ionisé) du type de celle qui a été décelée par exemple, dans la 4,5-diamino-2-chloropyrimidine (White & Clews, 1956).

Une controverse a opposé, il y a quelques années, certains chimistes théoriciens à des spectroscopistes au sujet de la planéité de l'aniline. Les uns (voir par exemple Julg, 1964) admettaient que, par suite de la conjugaison entre le doublet électronique libre de l'azote et le système d'électrons  $\pi$  du noyau benzénique, l'hybridation des orbitales liantes de l'azote était  $sp^2$  (molécule plane). Les autres, par contre, ont déduit des fréquences de vibration du groupement amine que l'hybridation est intermédiaire entre  $sp^2$  et  $sp^3$  avec une prédominance du caractère  $sp^3$  (Mason, 1958). L'ensemble de nos observations confirme cette dernière façon de voir. Mais on ne perdra pas de vue le fait que la forme de la molécule d'aniline peut être modifiée par la formation de liens d'hydrogène.

Signalons pour terminer les modes de liaisons intermoléculaires dans quelques structures apparentées. Dans le *p*-aminophénol (Brown, 1957), les atomes d'azote et d'oxygène forment chacun trois ponts hydrogène, dont un du type O-H...N (2,83 Å) et deux

du type N-H...O (3,13 et 3,18 Å). Pour le complexe *p*-iodoaniline-*s*-trinitrobenzène, une étude de Powell, Huse & Cooke (1943) a montré que les molécules des deux espèces sont empilées de manière à former des colonnes stabilisées par transfert de charge; chaque groupement NH<sub>2</sub> est relié par deux ponts N-H...O (3,1 et 3,2 Å) à un substituant NO<sub>2</sub> d'une des deux molécules de *s*-trinitrobenzène qui l'encadrent et *vice versa*. Quant à la *p*-nitroaniline (Donohue & Trueblood, 1956), elle est constituée de chaînes où deux liaisons N-H...O (3,03 et 3,08 Å) se créent entre chaque NH<sub>2</sub> et le NO<sub>2</sub> de la molécule suivante.

#### Références

- ANDREWS, L. J. & KEEFER, R. M. (1964). *Molecular Complexes in Organic Chemistry*, p. 55. London: Holden-Day.
- BROWN, C. J. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 100.
- COCHRAN, W. & WOOLFSON, M. M. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 1.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). Dans *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 45. Oxford: Pergamon Press.
- DONOHUE, J. & TRUEBLOOD, K. N. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 960.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274.
- HERBSTEIN, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 255.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.
- JULG, A. (1964). *Chimie théorique*, p. 62. Paris: Dunod.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
- MASON, S. F. (1958). *J. Chem. Soc.* p. 3619.
- POWELL, H. M., HUSE, G. & COOKE, P. W. (1943). *J. Chem. Soc.* p. 153.
- VAN BELLINGEN, I. (1970). Thèse de Doctorat. Laboratoire de Chimie physique, Université de Louvain.
- WALLWORK, S. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 758.
- WHITE, N. E. & CLEWS, C. J. B. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 586.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.
- WOOLFSON, M. M. (1961). *Direct Methods in Crystallography*, p. 54. Oxford: Clarendon Press.
- ZEEGERS-HUYSKENS, T. (1967). *Spectrochim. Acta*, **A23**, 855.