

## Structure Cristalline de Complexes Aniline-Phénol. II. Aniline-Pentachlorophénol\*

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 complex aniline-pentachlorophenol crystallizes in the monoclinic system, space group  $P2_1/c$ , with four units  $C_6H_5NH_2 \cdot C_6Cl_5OH$  in a unit cell of dimensions  $a=4.44$ ,  $b=16.765$ ,  $c=19.204$  Å,  $\beta=96.9^\circ$ . There are infinite chains of alternating aniline and phenol molecules, linked together by  $N^+-H \cdots O^-$  bridges (2.725 and 2.60 Å).

### Données cristallographiques

Lorsqu'on laisse évaporer, à la température ordinaire, une solution de pentachlorophénol dans de l'aniline, le complexe cristallise sous forme d'aiguilles incolores dont l'axe d'allongement est  $a$ . Exposé à l'air, le solide se décompose rapidement en ses corps constitutifs: quelques secondes suffisent à faire naître des efflorescences de pentachlorophénol responsables d'un ternissement superficiel des cristaux.

Système cristallin: monoclinique.

Groupe spatial:  $P2_1/c$ .

Paramètres:  $a=4,44$  (1) Å  
 $b=16,765$  (3)  
 $c=19,204$  (3)  
 $\beta=96,9$  (3)°

Volume de la maille:  $V=1420$  Å<sup>3</sup>

$Z=4$  unités  $C_6H_5NH_2 \cdot C_6Cl_5OH$

Densité:

$d_m=1,682$  (mesurée par équilibre indifférent dans une solution aqueuse de KI saturée d'aniline).

$d_c=1,681$  (calculée) g.cm<sup>-3</sup>.

Coefficient d'absorption linéaire:  $\mu(Cu K\alpha)=91,9$  cm<sup>-1</sup>.

Les paramètres  $b^*$  et  $c^*$  ont été affinés par réflexion en retour à partir de clichés du plan  $0kl$  obtenus avec des rayonnements incidents  $Cu K\alpha$  et  $Co K\alpha$ . Des films du plan  $h0l$  de différents cristaux étaient tous d'une qualité insuffisante.  $\beta$  a été mesuré sur un film de Weissenberg normal et  $a$  sur un film d'oscillation-rotation.

L'instabilité des cristaux et la difficulté de les cliver transversalement (toute tentative se soldant par leur fragmentation longitudinale) rendent le montage d'échantillons malaisé. En vue de la mesure des intensités, nous avons dissous les extrémités d'une aiguille au contact d'une goutte d'aniline pure jusqu'à l'obtention d'un cristal d'environ 0,4 mm de longueur et 0,08 mm de diamètre; nous l'avons aussitôt enfermé, encore humide, dans un capillaire en verre de Lindemann.

\* Partie I. Aniline-2,4,5-trichlorophénol (Van Bellingen, Germain, Piret & Van Meerssche, 1970).

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

1902 réflexions, dont 1340 observées, ont été lues visuellement sur des films intégrés de Weissenberg ( $h$  variant de 0 à 3). Le rayonnement incident était  $Cu K\alpha$ . Aucune correction d'absorption n'a été faite en raison des faibles dimensions du cristal. Après avoir corrigé les intensités pour les effets de Lorentz et de polarisation, nous avons déterminé par la méthode statistique de Wilson (1942) les facteurs d'échelle des strates individuelles et le coefficient global de température:  $B=3,3$  Å<sup>2</sup>.

### Résolution de la structure

Les phases ont été recherchées directement au départ des 250 facteurs de structure normalisés  $|E|$  les plus forts grâce à la méthode d'addition symbolique (Karle & Karle, 1966) adaptée par Germain & Woolfson (1968). Le Tableau 1 donne des moyennes et distribution concernant les  $|E|$ .

Tableau 1. Moyennes et distribution des  $|E|$

	Expérience	Centro-symétrique	Non-centro-symétrique
$\langle  E  \rangle$	0,800	0,798	0,886
$\langle  E^2 - 1  \rangle$	0,981	0,968	0,736
$\langle  E ^2 \rangle$	1,000	1,000	1,000
$ E  > 3$	0,15%	0,3%	0,01%
$ E  > 2$	4,7%	5,0%	1,8%
$ E  > 1$	31,8%	32,0%	36,8%

Au Tableau 2 figurent les trois réflexions auxquelles a été attribué le signe + pour fixer l'origine et les six autres réflexions dont nous avons représenté les signes par des symboles.

Tableau 2. Réflexions de la base

$h$	$k$	$l$	$E$	Signe
1	1	3	3,33	+
1	13	8	3,67	+
2	3	-11	2,57	+
2	12	0	3,67	$a$
1	5	0	2,66	$b$
0	14	5	2,99	$c$
3	6	-3	2,61	$d$
0	5	16	2,85	$e$
1	8	-8	2,74	$f$

Partant de cette base, nous avons déterminé symboliquement les signes de toutes les réflexions. Nous avons ensuite établi les relations entre symboles et avons finalement été amenés à résoudre un système de cinq relations qui a donné

$$a = +, c = +, d = -, e = + \text{ et } f = +.$$

De là, nous avons obtenu, en admettant que l'un des signes de la base puisse être faux, 12 solutions de 238 signes. Il est apparu que les signes de la première étaient tous corrects.

Une première synthèse de Fourier tridimensionnelle des 238  $E$  a fait apparaître tous les atomes, dont les positions ont été précisées grâce à une seconde

Tableau 3. 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	41 (22)	7442 (6)	3707 (5)	2,4 Å <sup>2</sup>	266	22	21	-6	-4	35
C(1)	287 (26)	7894 (6)	4375 (6)	2,3	185	17	25	-29	-5	88
C(2)	-1409 (33)	8571 (8)	4383 (7)	3,4	510	27	31	20	-4	129
C(3)	-1141 (43)	8996 (9)	5049 (9)	5,6	1142	29	34	-24	-21	127
C(4)	878 (40)	8724 (9)	5620 (8)	5,2	878	44	32	-96	-16	181
C(5)	2455 (38)	8026 (10)	5579 (9)	5,0	698	41	36	-82	-4	80
C(6)	2271 (32)	7621 (8)	4940 (7)	3,5	443	34	25	-1	3	41
O	5137 (18)	6583 (4)	3562 (4)	2,5	315	20	24	-4	-12	65
Cl(1)	7986 (8)	6336 (2)	2292 (2)	3,0	492	23	22	-13	1	88
Cl(2)	8027 (8)	4565 (2)	1806 (2)	3,5	513	32	24	23	-20	61
Cl(3)	5128 (9)	3241 (2)	2652 (2)	3,7	636	20	31	-15	-9	-28
Cl(4)	2042 (9)	3727 (2)	3969 (2)	4,1	541	28	35	-73	17	11
Cl(5)	1948 (7)	5514 (2)	4423 (2)	3,1	318	36	23	4	3	80
C(7)	5086 (25)	5851 (6)	3359 (6)	2,3	205	22	20	12	-4	16
C(8)	6350 (25)	5613 (6)	2763 (6)	2,3	61	20	21	0	0	-6
C(9)	6367 (30)	4816 (7)	2544 (7)	3,0	389	26	19	2	0	6
C(10)	5059 (31)	4229 (7)	2922 (7)	3,3	409	24	27	11	-5	-40
C(11)	3747 (28)	4440 (7)	3493 (7)	3,0	185	25	30	-18	6	18
C(12)	3646 (28)	5237 (7)	3722 (6)	2,5	189	28	17	-10	-3	5

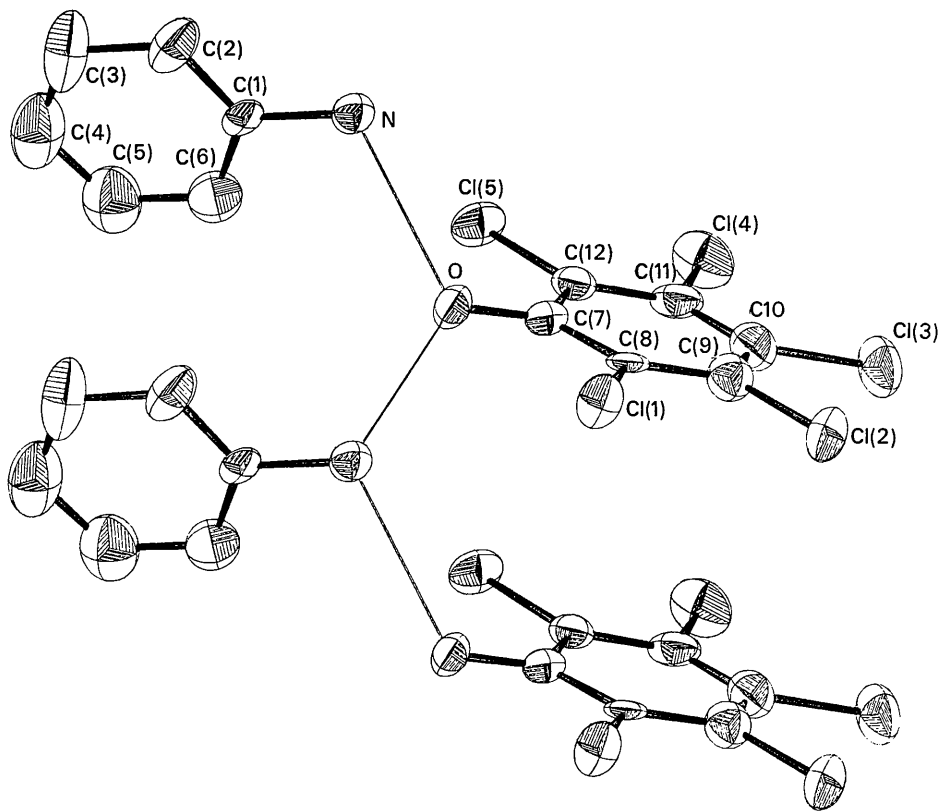


Fig. 1. Partie d'une chaîne de molécules dans le cristal aniline-pentachlorophénol. (Programme de Johnson, 1965.)

synthèse faisant intervenir un grand nombre de facteurs observés. Les coordonnées et les facteurs de température ont ensuite été affinés par la méthode des moindres carrés, d'abord pour une agitation isotrope (cinq cycles,  $R=12,5\%$ ), puis pour une agitation anisotrope (un cycle,  $R=8,5\%$ ). Une série de Fourier de différences n'a pas permis de détecter les

atomes d'hydrogène provenant des groupements  $-OH$  et  $-NH_2$ , qui n'apportent que 1,7% de la totalité des électrons.

Le Tableau 3 donne les paramètres atomiques finaux avec les écarts-type. La liste des facteurs de structure observés et calculés peut être obtenue en s'adressant à notre laboratoire.

Tableau 4. Distances et angles avec écarts-type

Distances		Aniline	
C(1)—N	1,483 (15) Å	N—C(1)—C(2)	116,9 (10)°
C(1)—C(2)	1,363 (18)	C(2)—C(1)—C(6)	124,4 (12)
C(2)—C(3)	1,456 (21)	C(6)—C(1)—N	118,7 (10)
C(3)—C(4)	1,407 (24)	C(1)—C(2)—C(3)	115,7 (13)
C(4)—C(5)	1,370 (23)	C(2)—C(3)—C(4)	120,3 (15)
C(5)—C(6)	1,396 (22)	C(3)—C(4)—C(5)	120,9 (16)
C(6)—C(1)	1,390 (18)	C(4)—C(5)—C(6)	119,3 (15)
		C(5)—C(6)—C(1)	119,3 (13)

Distances		Pentachlorophenol	
C(7)—O	1,287 (13) Å	O—C(7)—C(8)	121,9 (1,0)°
C(8)—Cl(1)	1,725 (12)	C(8)—C(7)—C(12)	116,2 (1,0)
C(9)—Cl(2)	1,728 (13)	C(12)—C(7)—O	121,9 (1,0)
C(10)—Cl(3)	1,738 (13)	Cl(1)—C(8)—C(9)	119,7 (0,9)
C(11)—Cl(4)	1,732 (13)	C(7)—C(8)—C(9)	122,5 (1,1)
C(12)—Cl(5)	1,686 (12)	C(7)—C(8)—Cl(1)	117,8 (0,9)
C(7)—C(8)	1,392 (16)	Cl(2)—C(9)—C(10)	120,2 (1,0)
C(8)—C(9)	1,401 (16)	C(8)—C(9)—C(10)	120,0 (1,1)
C(9)—C(10)	1,391 (18)	C(8)—C(9)—Cl(2)	119,8 (0,9)
C(10)—C(11)	1,349 (18)	Cl(3)—C(10)—C(11)	121,2 (1,0)
C(11)—C(12)	1,409 (17)	C(9)—C(10)—C(11)	119,2 (1,2)
C(12)—C(7)	1,437 (16)	C(9)—C(10)—Cl(3)	119,6 (1,0)
Cl(1)—O	2,909 (9)	Cl(4)—C(11)—C(12)	117,2 (0,9)
Cl(5)—O	2,919 (8)	C(10)—C(11)—C(12)	122,3 (1,2)
Cl(1)—Cl(2)	3,114 (5)	C(10)—C(11)—Cl(4)	120,5 (1,0)
Cl(2)—Cl(3)	3,119 (5)	Cl(5)—C(12)—C(7)	117,3 (0,9)
Cl(3)—Cl(4)	3,127 (5)	C(11)—C(12)—C(7)	119,7 (1,1)
Cl(4)—Cl(5)	3,122 (5)	C(11)—C(12)—Cl(5)	123,0 (0,9)

Distances		Liaisons hydrogène	
N—O	2,725 (12) Å	O—N—O'	113,1 (4)°
N—O'	2,598 (12)	C(1)—N—O	112,5 (7)
		C(1)—N—O'	110,5 (7)
		N—O—N'	113,1 (4)
		C(7)—O—N	124,4 (7)
		C(7)—O—N'	123,0 (7)

O':  $x-1, y, z$   
N':  $x+1, y, z$

Quelques distances intermoléculaires

N—Cl(1')	3,324 (10) Å	Cl(1')	$x-1, y, z$
N—Cl(3')	3,526 (10)	Cl(3')	$-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$
N—Cl(5)	3,574 (10)		
N—Cl(3'')	3,815 (10)	Cl(3'')	$1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$
N—Cl(2')	3,818 (10)	Cl(2')	$1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$
O—Cl(3'')	3,619 (8)		
O—Cl(5')	3,725 (8)	Cl(5')	$1+x, y, z$
O—Cl(1')	3,787 (9)		
Cl(5)—Cl(5'')	3,435 (5)	Cl(5'')	$-x, 1-y, 1-z$
Cl(1)—Cl(3'')	3,486 (5)		
Cl(5)—Cl(5''')	3,712 (5)	Cl(5''')	$1-x, 1-y, 1-z$
Cl(3)—Cl(4')	3,825 (5)	Cl(4')	$1+x, y, z$

## Description et discussion de la structure

Les molécules d'aniline et de pentachlorophénol sont alternativement reliées par des liaisons hydrogène  $N \cdots O$  au sein de chaînes infinies parallèles à l'axe  $a$  (Fig. 1). Dans celles-ci, les molécules d'une espèce donnée se répètent par une simple translation ( $a = 4,44 \text{ \AA}$ ). La Fig. 2 montre la projection selon  $a$  du contenu d'une maille sur le plan (100).

Les distances et angles interatomiques principaux sont repris au Tableau 4. Le Tableau 5 nous enseigne que la molécule d'aniline est plane et que les atomes de O et de Cl n'accusent que de faibles écarts au plan de la molécule de pentachlorophénol. L'absence de distorsions notables, qui seraient dues à la répulsion mutuelle des substituants, est donc à nouveau confirmée (Gafner & Herbstein, 1960; Dean, Richardson & Sakurai, 1961; Sakurai, 1962). L'angle entre molé-

Tableau 5. Plans moyens

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

Aniline

$$0,788 X + 0,540 Y - 0,296 Z - 3,990 = 0 \quad (I)$$

Pentachlorophénol

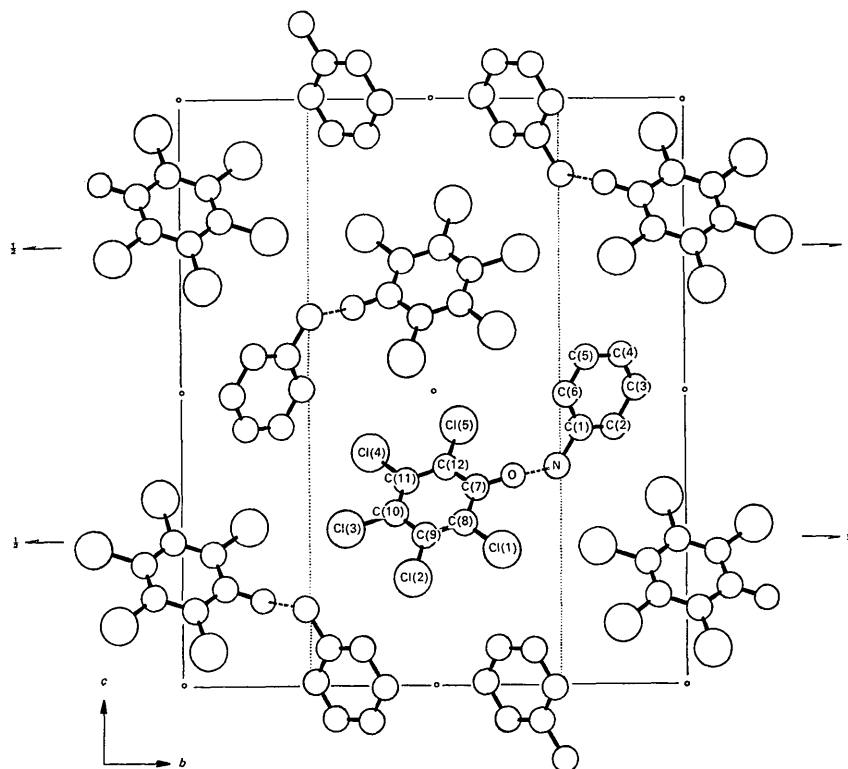
$$0,806 X - 0,143 Y + 0,575 Z - 3,448 = 0 \quad (II)$$

Distances au plan (I)

N	-0,006 (9) Å
C(1)	-0,008 (11)
C(2)	0,004 (14)
C(3)	-0,015 (18)
C(4)	0,020 (17)
C(5)	-0,028 (17)
C(6)	0,017 (14)

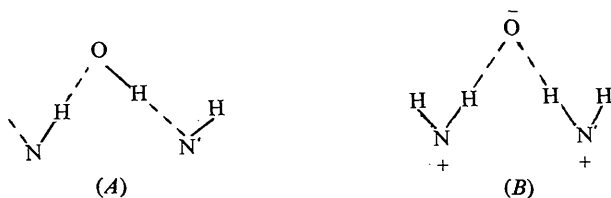
Distances au plan (II)

O	0,055 (8)
Cl(1)	-0,020 (3)
Cl(2)	-0,025 (4)
Cl(3)	0,023 (4)
Cl(4)	0,000 (4)
Cl(5)	-0,048 (3)
C(7)	0,027 (11)
C(8)	-0,005 (11)
C(9)	-0,008 (13)
C(10)	0,008 (13)
C(11)	0,007 (13)
C(12)	-0,012 (12)

Angle (I)-(II):  $67^\circ$ Distance (II)-(II'):  $3,58 \text{ \AA}$  (II'):  $x+1, y, z$ Fig. 2. Projection de la maille de aniline-pentachlorophénol suivant  $a$ .

cules d'aniline et de phénol vaut  $67^\circ$  (pour  $71^\circ$  dans aniline-2,4,5-trichlorophénol).

Une analyse basée sur les valeurs des distances et angles confirme aisément qu'ici les liaisons hydrogène sont de type ionique et que le schéma proposé par Zeegers-Huyskens (1967) sur la base du spectre infrarouge reflète correctement le rôle joué par les ions anilinium. Dans les deux hypothèses possibles



nous retrouvons les trois types de ponts  $N-H\cdots O$ ,  $N\cdots H-O$  et  $N^+-H\cdots O^-$ . Les deux distances  $N-O$  observées (2,725 et 2,60 Å) étant voisines l'une de l'autre, le schéma *B* est satisfaisant tandis que *A* est à rejeter, la longueur  $N-O$  étant trop petite pour correspondre à une liaison non ionique  $N-H\cdots O$ , (Pimentel & McClellan, 1959).

Nous avons des liaisons hydrogène  $N^+\cdots O^-$  assez fortes, compte tenu de la moyenne selon Wallwork (1962): 2,84 (10) Å.

L'entourage quasi tétraédrique de l'atome l'azote correspond à celui d'un groupement  $-NH_3^+[C(1)-N-O=112,5; C(1)-N-O'=110,5; O-N-O'=113,1^\circ]$ . L'atome d'hydrogène du groupement amine non engagé dans des ponts  $N^+-H\cdots O^-$  n'est pas voisin des vecteurs  $N-Cl$  les plus courts (mesurants 3,324, 3,526 et 3,574 Å).

Les cristaux aniline-2,4,5-trichlorophénol et aniline pentachlorophénol ont en commun la participation de chaque atome d'azote et d'oxygène dans deux liaisons hydrogène  $N\cdots O$ . Toutefois, dans le premier complexe, il y a une alternance de ponts d'énergie moyenne ( $N\cdots H-O$ ) et de ponts de faible énergie ( $N-H\cdots O$ ); dans le second, il n'y a que des liaisons  $N^+-H\cdots O^-$ , plus fortes. D'autre, il y a une interaction entre molécules de 2,4,5-trichlorophénol (autoassociation par interaction de charges  $\pi$ ) qui ne se

présente pas dans le complexe avec le pentachlorophénol.

Les  $pK_a$  (estimés par Zeegers-Huyskens, 1967) du 2,4,5-trichlorophénol et du pentachlorophénol seraient respectivement de 6 et 4,5. On pourrait en déduire que le pentachlorophénol est suffisamment acide pour former avec l'aniline des liaisons ioniques  $N^+-H\cdots O^-$ , alors que le 2,4,5-trichlorophénol ne l'est pas assez. Il faut cependant être prudent en invoquant les  $pK_a$ , étant donné que l'électronégativité de l'atome d'oxygène, déterminée par la distribution des électrons dans la molécule de phénol, peut être influencée par des interactions moléculaires et que celles-ci varient de la phase liquide à la phase solide.

Les programmes de calcul que nous avons utilisés sont dus principalement à Ahmed, Hall, Pippy & Saunderson (1966). Les calculs ont été effectués au Centre de calcul de l'Université de Louvain.

Nous remercions Cl. Mesureur pour les programmes de calcul qu'il a composés à notre intention. Notre gratitude va également au Fonds de la Recherche Fondamentale Collective (FRFC) pour les subsides accordés au laboratoire.

#### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & SAUNDERSON, C. P. (1966). *NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 system*. National Research Council, Ottawa.
- DEAN, C., RICHARDSON, C. & SAKURAI, T. (1961). *Molecular Phys.* **4**, 95.
- GAFNER, G. H. & HERBSTEIN, F. H. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 706.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91.
- JOHNSON, C. K. (1965). Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
- PIMENTEL, G. C. & MCCLELLAN, A. L. (1959). *The Hydrogen Bond*. London: Freeman.
- SAKURAI, T. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1172.
- VAN BELLINGEN, I., GERMAIN, G., PIRET, P. & VAN MEERSCHKE, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 553.
- WALLWORK, S. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 758.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.
- ZEEGERS-HUYSKENS, T. (1967). *Spectrochim. Acta*, **A23**, 855.