

Table 6. *Short intermolecular contacts*(a) Molecule *A* to Molecule *B* (stacking contacts of 3.400 Å or less)

C(1 ⁱ)—C(12 ⁱⁱ)	3.363 Å
C(1 ⁱ)—C(15 ⁱⁱⁱ)	3.318
C(2 ⁱ)—C(11 ^{iv})	3.389
C(2 ⁱ)—C(13 ^{iv})	3.330
C(2 ⁱ)—C(15 ⁱⁱⁱ)	3.400
C(3 ⁱ)—C(10 ^{iv})	3.386
C(3 ⁱ)—C(14 ^{iv})	3.326
C(5 ⁱ)—C(9 ^v)	3.395

(b) Molecule *B* to molecule *B'* (stacking contacts less than 3.300 Å)

C(7 ⁱ)—C(11 ⁱⁱⁱ)	3.294 Å
C(8 ⁱ)—C(11 ⁱⁱⁱ)	3.299
C(13 ⁱ)—C(16 ⁱⁱⁱ)	3.280
C(14 ⁱ)—C(17 ⁱⁱⁱ)	3.294
C(17 ⁱ)—N(6 ⁱⁱⁱ)	3.294
N(4 ⁱ)—N(6 ⁱⁱⁱ)	3.294

(c) Hydrogen bonds

O(1 ⁱ)—N(7 ^{iv})	2.852 Å
N(7 ⁱ)—N(6 ^v)	2.945

(d) Other non-stacking intermolecular contacts less than 3.400 Å.

C(1 ⁱ)—N(5 ^{viii})	3.302 Å
C(19 ⁱ)—N(4 ^{vi})	3.383
C(19 ⁱ)—N(6 ^v)	3.390
C(20 ⁱ)—N(6 ^v)	3.345
C(21 ⁱ)—N(3 ^{ix})	3.386
O(1 ⁱ)—N(4 ⁱ)	3.135
N(3 ⁱ)—N(7 ^{vi})	3.174
N(4 ⁱ)—N(7 ^{iv})	3.075

Superscripts indicate equivalent positions as follows:—

i	x, y, z	vi	$\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$
ii	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	vii	$1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$
iii	$\bar{x}, 1-y, \bar{z}$	viii	$x-1, y, z$
iv	$1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$	ix	$\bar{x}, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$
v	$1+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$		

Standard deviations are all within the range 0.002 to 0.003 Å

Confirmation of the fact that the TCNQ molecule and ion retain their separate identities in the complex salt is found in the solid state infrared spectrum which is virtually the superposition of bands due to TCNQ⁰, TCNQ⁻ and the morpholinium ion. The electronic spectrum also shows peaks characteristic of each of the TCNQ species as well as a charge-transfer band centred at about 8500 cm⁻¹ due to donor-acceptor interaction between TCNQ⁻ and TCNQ⁰.

We thank Dr F. R. Ahmed of the National Research Council of Canada for the computer programs used, the Director of the Cripps Computing Centre of the University of Nottingham for computing facilities, and the Science Research Council for the provision of the linear diffractometer.

References

- ALTONA, C., KNOBLER, C. & ROMERS, C. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1217.
 ALTONA, C. & ROMERS, C. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1225.
 CROMER, T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
 CRUICKSHANK, D. W. J. & ROBERTSON, A. P. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 698.
 FRITCHIE, C. J. JR (1966). *Acta Cryst.* **20**, 892.
 FRITCHIE, C. J. JR & ARTHUR, P. JR (1966). *Acta Cryst.* **21**, 139.
 GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778.
 HANSON, A. W. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 610.
 HANSON, A. W. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 768.
 LONG, R. E., SPARKS, R. A. & TRUEBLOOD, K. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 932.
 MELBY, L. R., HARDER, R. J., HERTLER, W. R., MAHLER, W., BENSON, R. E. & MOCHEL, W. E. (1962). *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3374.
 RÉRAT, C. (1960a). *Acta Cryst.* **13**, 72.
 RÉRAT, C. (1960b). *Acta Cryst.* **13**, 459.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 497

Structure Moléculaire et Cristalline du Tétraphényl-1,4,5,8 Naphtalène

PAR GUY EVRARD,* PAUL PIRET & MAURICE VAN MEERSSCHE

Université de Louvain, Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, 39, Schapenstraat, Louvain, Belgique

(Reçu le 17 mars 1971)

The structure of 1,4,5,8-tetraphenylnaphthalene has been determined by X-ray analysis. Space group *P2₁/c*, *Z* = 2, *a* = 6.455, *b* = 24.333, *c* = 8.017 Å, β = 114° 3'. The molecule has *2/m* point group symmetry. The naphthalene nucleus has a boat-like conformation. The maximum angle between the mean planes of the phenyl groups and that of the central naphthalene molecule is 58°.

Introduction

Ce travail fait partie d'un ensemble d'études expérimentales sur l'encombrement stérique intramoléculaire.

* Adresse actuelle: Département Chimie des Facultés Notre Dame de la Paix, Namur, Belgique.

Il fait suite à deux recherches publiées d'autre part (Evrard, Piret, Germain & Van Meerssche, 1971; Evrard, Piret & Van Meerssche, 1971) sur les structures du tétraphényl-1,2,3,4 cyclopentadiène et du bromo-5 tétraphényl-1,2,3,4 cyclopentadiène.

La détermination de la structure du tétraphényl-

1,4,5,8 naphthalène (TPN) a servi de base à l'interprétation d'un certain nombre de propriétés physiques caractéristiques dont on trouvera le compte rendu dans une autre publication (Chalvet, Daudel, Evrard, Grivet, Heilbronner, Kottis, Lavalette, Muel, Straub & Van Meerssche, 1970). En effet, le TPN présente des caractéristiques structurales intéressantes, conséquence de l'antagonisme qui oppose l'énergie de répulsion stérique des substituants en position *péri* à la résistance à la déformation et à la perte d'énergie de conjugaison entre le naphthalène et les cycles phényles.

[Partie expérimentale]

Le TPN a été synthétisé par Dufraisse & Lepage (1964). Par recristallisation dans le benzène, nous avons obtenu des monocristaux incolores, prismatiques, et possédant un axe d'allongement parallèle à l'axe cristallographique [100]. Leur température de fusion, mesurée au microscope de Köfler, est proche de 280 °C. Le TPN cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres de la maille élémentaire, déterminés à partir de diagrammes de Weissenberg (20 °C, rotation autour des axes [100] et [010] $\text{Cu } K\alpha_1 = 1,54051$, $\text{Cu } K\alpha_2 = 1,54433$, $\text{Co } K\alpha_1 = 1,78892$ et $\text{Co } K\alpha_2 = 1,79278$ Å) selon la technique de diffraction en retour décrite par Herstein (1963), valent :

$$\begin{aligned} a &= 6,455 \pm 0,010 \text{ \AA} \\ b &= 24,333 \pm 0,005 \\ c &= 8,017 \pm 0,011 \\ \beta &= 114,3 \pm 0,2^\circ \end{aligned}$$

L'angle β a été déterminé en mesurant sur un diagramme de Weissenberg du plan $h0l$ la distance entre les rangées $h00$ et $00l$. Toutes les mesures de distances ont été faites au moyen d'un micromètre et réduites sur une calculatrice IBM 1620 au moyen d'un programme approprié (Verbist, 1967). La densité, estimée à 1,252 par flottation dans un mélange $\text{H}_2\text{O-KI-HgI}_2$, est en bon accord avec la densité théorique calculée, 1,260, pour une maille contenant deux molécules de TPN. L'exploration du réseau réciproque a été réalisée par la méthode photographique, en recueillant les diagrammes de Weissenberg suivant [100], pris en équinclinaison au moyen d'une caméra Nonius munie du dispositif intégrateur de Wiebenga & Smits. On a pu enregistrer de la sorte 2023 réflexions indépendantes dans les six plans réciproques accessibles (hkl , h variant de 0 à 5), c'est-à-dire environ 77 % des réflexions comprises dans la sphère de diffraction du cuivre ($\text{Cu } K\alpha = 1,5418$ Å). Nous avons employé la technique des films superposés et travaillé de manière à obtenir deux séries de quatre clichés intégrés pour chacun des plans réciproques.

Les valeurs numériques des intensités ont été attribuées aux différentes réflexions par comparaison visuelle à une échelle de noircissement. Par ailleurs, nous avons utilisé un photomètre Nonius pour la vérification de certaines lectures. Ces intensités relatives, qui

s'étagent entre 1 et 1530, ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation et portées à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson, laquelle a également fourni le coefficient d'agitation thermique moyen $B = 2,52 \text{ \AA}^2$. Etant donné la faible section du cristal, $0,1 \times 0,05 \text{ mm}$, nous n'avons apporté aucune correction pour l'absorption.

Seules les réflexions $0k0$ pour $k = 2n + 1$ et $h0l$ pour $l = 2n + 1$ sont absentes. Ces conditions d'extinctions systématiques correspondent à celles du groupe spatial $P2_1/c$. Le nombre de positions équivalentes dans ce groupe étant de quatre, chaque molécule de TPN possède donc nécessairement un centre de symétrie, et l'unité asymétrique est constituée d'une demi-molécule seulement.

Détermination de la structure

Les positions de tous les atomes (hydrogènes exceptés) ont été déterminées par la méthode de l'addition symbolique de Karle & Karle (1966). Les facteurs de structure normalisés E ont été calculés sur une calculatrice IBM 1620 (Mensureur, 1971). La moyenne statistique sur les E et leur distribution statistique (Tableaux 1 et 2) confirment la répartition centrosymétrique des atomes.

Tableau 1. Moyenne statistique sur les $|E|$

	Centro.	Non centro.	Expér.
$\langle E \rangle$	0,798	0,886	0,817
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0,968	0,736	0,925
$\langle E^2 \rangle$	1,000	1,000	1,000

Tableau 2. Distribution des $|E|$

	Centro.	Non centro.	Expér.
$ E > 3$	0,3 %	0,01 %	0,16 %
$ E > 2$	5,0 %	1,8 %	3,9 %
$ E > 1$	32,0 %	37,0 %	33,1 %

Pour résoudre le problème des phases, nous avons utilisé un programme (Mensureur, 1971) de recherche des relations de Sayre. Tous les facteurs de structure, normalisés d'une valeur supérieure à 1,4, ont été pris en considération (340 E , soit 17 % du total des données de diffraction). Les réflexions choisies comme base de départ sont :

$$\begin{array}{lll} -4,13,3 & + & 3,20,1 \quad b \quad -4,14,3 \quad f \\ -5, 8,5 & + & -5, 6,7 \quad c \quad 2,15,4 \quad g \\ 0,10,5 & + & -5,11,4 \quad d \quad -2, 5,8 \quad h \\ 0, 1,5 & a & -3,15,6 \quad e \quad 1,12,4 \quad m \end{array}$$

A partir de 3454 relations possédant une probabilité supérieure ou égale à 73 %, nous avons trouvé les signes des 239 facteurs de structure les plus importants. Deux seulement de ces signes se sont révélés incorrects. Les relations entre symboles sont :

$$\begin{aligned} a = c = d = e = h = m &= - \\ b = f = g &= + \end{aligned}$$

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés

Les réflexions d'intensité inférieure au minimum observable sont marquées d'un astérisque. Programme NRC 23 (Ahmed et al., 1966).

Table with multiple columns (K, FO, FC, etc.) and rows of numerical data. The table is organized into several vertical sections, each with a header row indicating column groups. The data consists of integers and some decimal values, representing structural factors for various reflections. Some values are marked with an asterisk to indicate they are below the minimum observable intensity.

Tableau 4 (suite)

Atomes d'hydrogène

	x	y	z
H(7)	5303 (101)	4737 (27)	3601 (92)
H(2)	-5550 (107)	4474 (26)	-2200 (94)
H(13)	4478 (98)	3715 (27)	3936 (92)
H(19)	4149 (105)	3191 (27)	6171 (94)
H(20)	802 (103)	3274 (27)	7120 (95)
H(21)	-1435 (100)	4060 (27)	6092 (92)
H(22)	-1131 (103)	4578 (27)	3666 (93)
H(12)	570 (100)	3593 (28)	-267 (89)
H(13)	321 (99)	2676 (27)	163 (92)
H(14)	-2992 (98)	2321 (27)	929 (88)
H(15)	-5711 (102)	2929 (27)	846 (93)
H(16)	-5165 (99)	3896 (27)	661 (90)

La plupart des calculs ont été effectués sur une calculatrice IBM 1620 au moyen des programmes de Van der Helm & Patterson (1962) pour le calcul des facteurs de structure et des synthèses de Fourier, et de King (1963) pour l'affinement par moindres carrés. La dernière partie de l'affinement (agitation anisotrope) a été réalisée sur l'ordinateur IBM 360/40 du centre de calcul de l'Université Catholique de Louvain, au moyen des programmes cristallographiques de la série NRC (Ahmed, Hall, Pippy & Saunderson, 1966).

Description de la structure

La molécule possède un centre de symétrie s'identifiant avec un centre de symétrie du cristal, situé au milieu

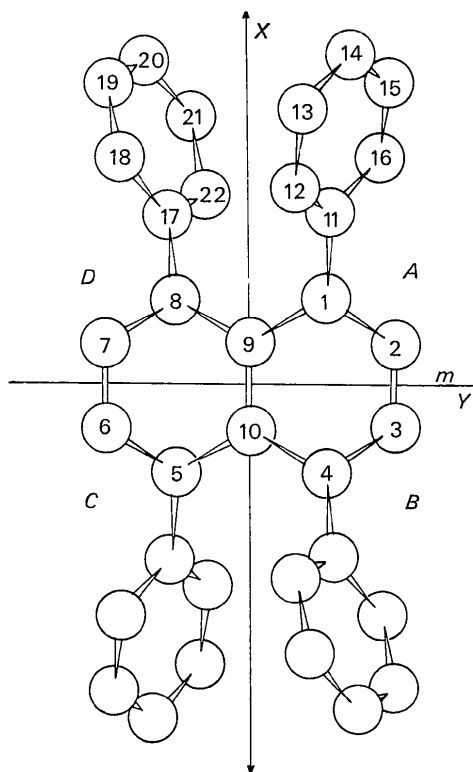


Fig. 1. Numérotation des atomes et éléments de symétrie de la molécule. Molécule vue parallèlement à l'axe Z.

de la liaison centrale du naphthalène. Elle possède également un axe binaire perpendiculaire à un plan de symétrie (Fig. 2); ces deux éléments n'étant pas des éléments de symétrie du cristal, les positions atomiques équivalentes peuvent manifester quelques écarts par rapport aux positions idéales. Les écarts moyens entre les valeurs moyenne et individuelle des coordonnées des atomes de carbone liés par la symétrie sont: $\langle \Delta x \rangle = 0,006 \text{ \AA}$, $\langle \Delta y \rangle = 0,008 \text{ \AA}$, $\langle \Delta z \rangle = 0,010 \text{ \AA}$. En ce qui concerne la distribution de ces écarts, nous trouvons

pour Δx , 5 écarts compris entre 0 et 0,006 \AA
 2 écarts compris entre 0,006 et 0,012 \AA
 1 écart égal à 0,019 \AA

pour Δy , 5 écarts compris entre 0 et 0,008 \AA
 2 écarts compris entre 0,008 et 0,016 \AA
 1 écart égal à 0,018 \AA

pour Δz , 6 écarts compris entre 0 et 0,010 \AA
 1 écart égal à 0,013 \AA
 1 écart égal à 0,027 \AA .

Cette analyse montre que les écarts moyens sont pratiquement égaux aux écarts-types de ces distributions. Comme d'autre part, ils sont à peine supérieurs aux écarts-types prévisibles entre positions atomiques équivalentes, nous ne considérons pas comme significatifs les petits écarts à la symétrie et nous concluons donc à une symétrie moléculaire $2/m$. La Fig. 3 donne une vue stéréoscopique de la molécule. Le noyau naphthalénique perd sa planéité; il se déforme de manière à adopter la configuration double bateau conforme à la symétrie $2/m$. Les cycles phényles sont plans. Ils forment avec le plan moyen du naphthalène des angles dièdres qui sont en moyenne de 58° .

Pour faciliter l'interprétation des propriétés physiques du TPN (Chalvet, Daudel, Evrard, Grivet, Heilbronner, Kottis, Lavalette, Muel, Straub & Van Meerssche, 1970), nous avons proposé de considérer une molécule symétrisée (groupe ponctuel $2/m$) pour laquelle nous avons choisi des axes orthogonaux XYZ (Fig. 1). X s'identifie à l'axe binaire de symétrie, le plan YZ est celui du miroir m et Z est perpendiculaire au plan moyen du naphthalène. Les coordonnées des atomes liés par la symétrie s'obtiennent par les transformations suivantes:

quadrant	A	$+x+y+z$
	B	$-x+y+z$
	C	$-x-y-z$
	D	$+x-y-z$.

Les nouvelles coordonnées sont reprises dans le Tableau 5. Les longueurs de liaison, données dans le Tableau 6 et reprises partiellement sur la Fig. 4 sont les moyennes des distances homologues mesurées sur la molécule non symétrisée. Dans le noyau naphthalène, les longueurs de liaison s'échelonnent de 1,373 \AA à 1,447 \AA ; cette diversité est un phénomène bien connu

dans les hydrocarbures aromatiques à noyaux multiples (Pauling, 1960) et est en accord satisfaisant avec les calculs d'orbitales moléculaires. Il est intéressant de noter les différences des longueurs de liaison homologues entre le naphthalène non substitué (Cruickshank, 1957) et le noyau central du TPN :

Liaison	Naphtalène	TPN	Différence
<i>a</i>	1,410 ± 0,006 Å	1,447 ± 0,004 Å	+0,037 Å
<i>b</i>	1,425 ± 0,006	1,431 ± 0,005	+0,006
<i>c</i>	1,361 ± 0,004	1,373 ± 0,005	+0,012
<i>d</i>	1,421 ± 0,006	1,408 ± 0,005	-0,013

Tableau 5. Coordonnées atomiques en Å dans un système d'axes orthogonaux liés à la molécule

Axe X confondu avec la liaison centrale du naphthalène.
Axe Y dans le plan moyen du naphthalène.

Origine au milieu de la liaison centrale du naphthalène. Cos directeurs :

X	-0,19341	-0,46603	0,86378
Y	-0,87848	-0,02002	-0,47732
Z	0,43690	0,88455	0,16140

	X	Y	Z
C(9)	0,723	0,000	0,000
C(1)	1,411	1,249	0,155
C(2)	0,703	2,426	0,078
C(11)	2,841	1,350	0,597
C(12)	3,233	0,694	1,741
C(13)	4,523	0,849	2,256
C(14)	5,422	1,673	1,596
C(15)	5,042	2,337	0,461
C(16)	3,753	2,184	-0,049

Tableau 6. Longueurs de liaison en Å avec écart-type

Moyenne des distances reliées par la symétrie 2/m.

Liaisons C-C

C(1)-C(9)	1,431 (5)	C(11)-C(12)	1,378 (6)
C(1)-C(2)	1,373 (5)	C(12)-C(13)	1,399 (5)
C(9)-C(10)	1,447 (4)	C(13)-C(14)	1,386 (7)
C(2)-C(3)	1,408 (5)	C(14)-C(15)	1,371 (7)
C(1)-C(11)	1,504 (4)	C(15)-C(16)	1,395 (6)
		C(16)-C(11)	1,395 (6)

Liaisons C-H

C(2)-H(2)	1,005 (72)	C(15)-H(15)	0,977 (71)
C(12)-H(12)	0,981 (70)	C(16)-H(16)	0,972 (69)
C(13)-H(13)	1,081 (70)		
C(14)-H(14)	1,083 (67)		

Bien qu'à notre avis seule la différence de longueur sur la liaison *a* centrale soit supérieure aux limites de précision de l'analyse, il faut remarquer que les écarts s'accroissent assez bien d'un modèle purement mécanique de déformation du TPN. En effet, la tension créée par la présence de substituants très volumineux en position *péri* pourrait rendre compte de l'étirement prononcé (0,037 Å) de la liaison *a* et du raccourcissement de la liaison *d* (-0,013 Å). Cependant, étant donné la différence d'un ordre de grandeur entre les constantes d'élasticité des angles de valence et des lon-

gueurs de liaison (Kitaigorodskii, 1963), il semble difficile d'accepter l'idée d'un changement des distances C-C du naphthalène provoqué par la répulsion des phényles. Il est plus que probable, comme Davydova & Struchkov (1962) l'ont fait remarquer à la suite de la détermination de la structure du tétrachloro-1,4,5,8 naphthalène, que les variations de longueurs de liaison C-C soient le résultat d'une perturbation de la conjugaison du naphthalène. Des constatations allant dans le même sens ont été faites sur d'autres molécules encombrées (Avoyan, Kitaigorodskii & Struchkov, 1964). Cette perturbation de la conjugaison est la conséquence, d'une part de la présence en *péri* de substituants aromatiques - rappelons l'angle d'inclinaison voisin de 58°, ce qui n'interdit pas la conjugaison - et d'autre part, la perte de planéité du naphthalène lui-même.

La valeur de la liaison substrat-substituants, 1,504 Å, est légèrement plus élevée que celle généralement admise entre carbones trigonaux, 1,48 Å. Elle est quasi identique à la valeur de la liaison entre les cycles dans le diphenyle (Trotter, 1961).

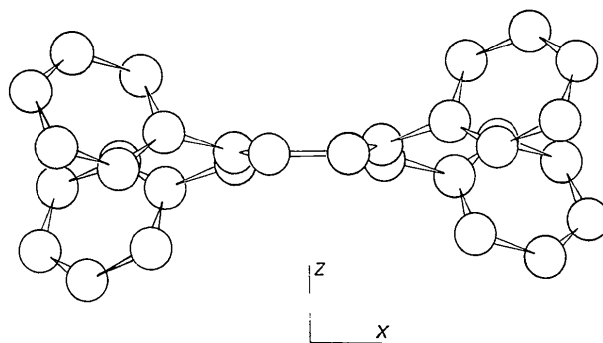


Fig. 2. Molécule vue suivant l'axe Y.

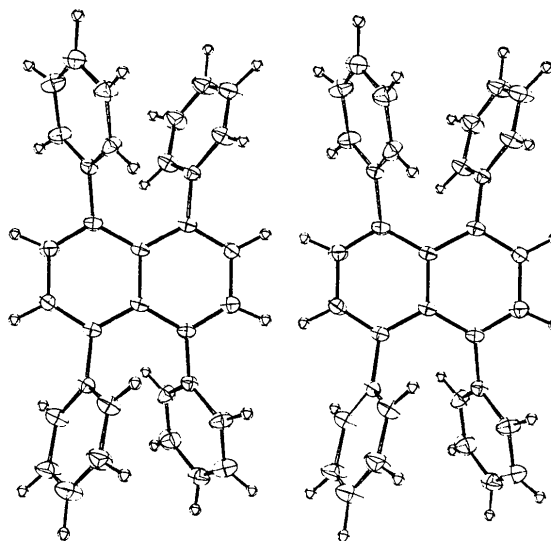


Fig. 3. Vue stéréoscopique de la molécule, programme ORTEP (Johnson, 1965).

La distance moyenne entre les atomes de carbone du groupe phényle est de 1,387 Å (la valeur classique est de 1,397 Å) avec un écart moyen de 0,009 Å. Ceci est en excellent accord avec l'écart-type prévu pour ces liaisons (de 0,005 à 0,007 Å). L'écart moyen entre distances interatomiques homologues mesurées sur la molécule non symétrisée vaut 0,016 Å.

La valeur communément admise pour une liaison C-H dans un système aromatique est de 1,08 Å. Nous trouvons ici une longueur moyenne des liaisons C-H égale à 1,02 Å. Cet écart est peu significatif comme on peut s'en rendre compte en observant la dispersion (Tableau 6). Il n'en reste pas moins qu'il va dans le sens conforme au fait que les longueurs de liaison n'ont pas été corrigées en fonction de l'agitation thermique. On sait l'importance de ces corrections lorsque les atomes liés ont des poids fort différents. En particulier, le raccourcissement apparent des liaisons C-H dans les composés aromatiques est souvent de l'ordre de 0,05 Å.

Les distances entre les atomes non liés de la molécule sont consignées dans le Tableau 7 (voir aussi Fig. 4). On

remarque certaines distances particulièrement courtes entre atomes non liés. On note également la séparation plus importante, par rapport au naphthalène non substitué, des atomes en péri du noyau naphthalène.

Tableau 7. Distances intramoléculaires entre atomes non liés, avec écart-type, en Å

Carbone-carbone			
C(9)-C(11)	2,580 (5)	C(11)-C(17)	2,945 (5)
C(9)-C(12)	3,135 (5)	C(11)-C(22)	3,132 (5)
C(1)-C(8)	2,510 (5)	C(11)-C(14)	2,787 (5)
C(1)-C(4)	2,822 (4)	C(12)-C(22)	3,748 (6)
C(1)-C(17)	3,054 (5)	C(12)-C(15)	2,759 (6)
C(1)-C(12)	2,482 (5)	C(12)-C(18)	3,372 (6)
C(1)-C(16)	2,529 (5)	C(13)-C(21)	4,821 (7)
C(2)-C(11)	2,448 (5)	C(13)-C(16)	2,777 (7)
C(2)-C(12)	3,488 (6)	C(14)-C(20)	4,624 (7)
C(2)-C(16)	3,061 (5)		
Carbone-hydrogène			
C(1)-H(12)	2,689 (71)		
C(1)-H(16)	2,734 (68)		
C(11)-H(2)	2,668 (70)		

Toutes les distances hydrogène-hydrogène sont supérieures à 2,4 Å que nous considérons comme la somme de leurs rayons de van der Waals.

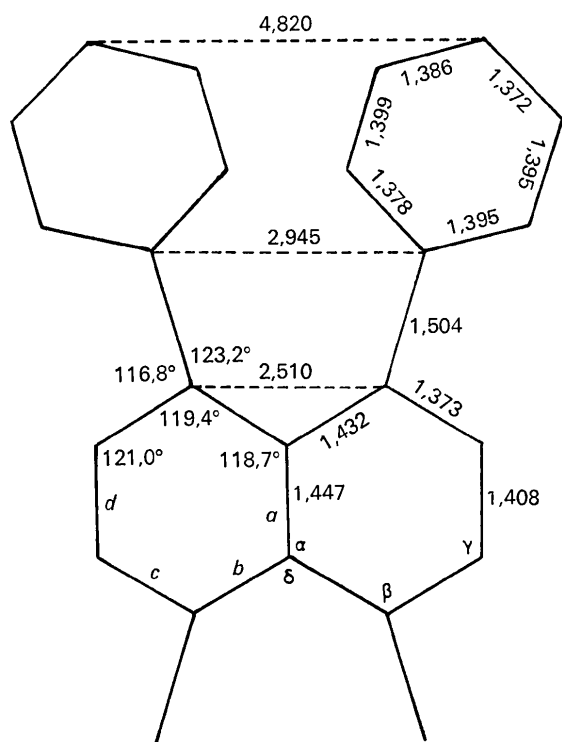


Fig. 4. Principaux angles et distances interatomiques.

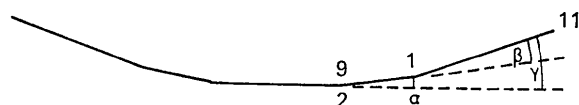


Fig. 5. Déformation progressive du TPN.

Les valeurs des angles de valence sont rassemblées dans le Tableau 8. Certaines sont reprises sur la Fig. 4. A l'intérieur du groupe phényle, la valeur moyenne des angles de valence est de 120,01° et l'écart moyen vaut 0,66°. Les déviations des angles de valence du noyau naphthalène, par rapport au naphthalène non substitué (Cruickshank, 1957), bien qu'à la limite de précision de l'analyse, vont dans le sens attendu en fonction de la contrainte imposée à la molécule:

	Naphtalène	TPN	Différence
α	119,24 ± 0,17°	118,73 ± 0,29°	-0,51
β	120,25 ± 0,25	119,36 ± 0,32	-0,89
γ	120,50 ± 0,17	121,02 ± 0,34	+0,52
δ	121,52 ± 0,32	122,55 ± 0,30	+1,03

($\alpha, \beta, \gamma, \delta$: voir Fig. 4.)

Il faut remarquer la déviation par rapport à l'angle 'idéal' de 120° de la liaison externe C(1)-C(11). Pour l'angle projeté sur le plan du noyau X, Y, l'écart est de 4° et il atteint 17° pour la projection sur le plan X, Z.

L'équation normale ($lX + mY + nZ - p = 0$) du plan moyen du cycle phényle est: $-0,3110 X + 0,7734 Y + 0,5523 Z - 0,4928 = 0$. Les déviations à ce plan calculées pour les atomes de la molécule symétrisée valent, en Å:

C(11) 0,003; C(12) 0,000; C(13) -0,003; C(14) 0,004; C(15) -0,001; C(16) -0,002.

L'écart-type moyen est de 0,004 Å. Les déviations des atomes de carbone sont toujours inférieures à la dévia-

tion moyenne estimée 0,004 Å et, par conséquent, nous considérons le groupe phényle comme rigoureusement plan.

L'atome C(1) auquel le phényle est lié s'écarte de 0,12 Å du plan du phényle.

Le plan moyen du naphthalène, passant par l'origine du système d'axes et par les atomes C(9) et C(2) est pratiquement confondu avec le plan X, Y . Son équation est: $0,0321 Y - 0,9995 Z = 0$. Les écarts à ce plan sont fort importants:

C(1)	$0,115 \pm 0,004$ Å
C(11)	$0,553 \pm 0,004$ Å
C(14)	$1,547 \pm 0,005$ Å

Suite à l'encombrement stérique intense, les substituants adjacents se disposent de part et d'autre du plan du substrat. Ils entraînent avec eux les atomes en péri auxquels ils sont liés; ceci a pour conséquence une déformation du naphthalène lui-même. Chaque cycle de celui-ci adopte la configuration bateau et le naphthalène se présente donc dans cette molécule sous la forme de deux bateaux bord à bord mais inversés l'un par rapport à l'autre. L'angle α (Fig. 5) que forme avec le plan moyen du naphthalène le plan C(9)–C(1)–C(2), qui constitue en quelque sorte la proue (et la poupe) vaut $9,5^\circ$. L'équation de ce dernier plan est: $0,1622X + 0,0330Y - 0,9862Z - 0,1173 = 0$, et l'atome C(11) s'en écarte de $0,200 \pm 0,004$ Å, valeur à comparer à celle obtenue ($0,553$ Å) par rapport au plan moyen du naphthalène. On remarque également que:

(i) l'angle formé par la liaison externe C(1)–C(11) avec le plan C(9)–C(1)–C(2) se réduit à $7,5^\circ$ (β , Fig. 5) alors qu'il est de 17° par rapport au plan moyen du noyau (γ , Fig. 5).

(ii) l'atome C(1) ne s'écarte que de $0,065$ Å ($\pm 0,004$) du plan passant par les trois atomes auxquels il est

lié (plan C(2)–C(9)–C(11), $0,2515 X + 0,0322 Y - 0,9673 Z - 0,1818 = 0$).

On constate donc que le gauchissement du naphthalène permet une réduction de la déformation de l'hybridation trigonale autour de l'atome C(1).

Discussion et conclusion

A notre connaissance, c'est la première fois que l'on observe la conformation double bateau dans un dérivé du naphthalène encombré en *péri*. Elle apparaît ici comme plus satisfaisante que la forme chaise du point de vue des contraintes exercées sur le squelette carboné du naphthalène: en effet, la forme chaise ferait subir des contraintes de torsion supplémentaires aux liaisons C(2)–C(3); C(6)–C(7) et C(9)–C(10) du noyau (l'angle de torsion serait voisin de 9°), tandis que la conformation réellement observée assure un recouvrement maximum des orbitales π des liaisons mentionnées ci-dessus. On peut estimer la différence d'énergie entre ces deux conformations en appliquant soit la formule de Coulson (Asgar & Coulson, 1959; Coulson & Senent, 1955), soit celle de Hirshfeld (1963).

D'après Coulson, l'énergie de torsion des liaisons dans les systèmes aromatiques s'exprime:

$$U_{\text{twist}} = \frac{1}{2}K \sum_{j,l} \left[\frac{1,40}{d_{j''-j}} (Z_{j''} - Z_j) - \frac{1,40}{d_{j'-j}} (Z_{j'} - Z_j) + \frac{1,40}{d_{l''-l}} (Z_{l''} - Z_l) + \frac{1,40}{d_{l'-l}} (Z_{l'} - Z_l) \right]^2$$

où j et l désignent les atomes dont la liaison est en question, j'' , j' et l'' , l' les atomes liés respectivement à j et l , Z représente la distance (en Å) au plan moyen, d la longueur de liaison et $K = 7,95$ kcal/mole, constante obtenue par spectroscopie sur le benzène.

Tableau 8. Angles de valence en degrés, avec les écarts-types

Moyenne des angles homologues mesurés sur la molécule non symétrisée (pour C–C–C).

C–C–C			
C(8)–C(9)–C(1)	122,55 (30)	C(1)–C(11)–C(16)	121,69 (32)
C(10)–C(9)–C(1)	118,73 (29)	C(12)–C(11)–C(16)	119,03 (34)
C(9)–C(1)–C(2)	119,36 (32)	C(11)–C(12)–C(13)	121,12 (37)
C(9)–C(1)–C(11)	123,24 (30)	C(12)–C(13)–C(14)	119,17 (42)
C(2)–C(1)–C(11)	116,80 (31)	C(13)–C(14)–C(15)	120,21 (45)
C(1)–C(2)–C(3)	121,02 (34)	C(14)–C(15)–C(16)	120,68 (43)
C(1)–C(11)–C(12)	119,02 (32)	C(15)–C(16)–C(11)	119,88 (38)
C–C–H écart-type moyen 4°			
C(1)–C(2)–H(2)	121,3	C(6)–C(7)–H(7)	112,2
C(3)–C(2)–H(2)	118,2	C(8)–C(7)–H(7)	125,9
C(11)–C(12)–H(12)	123,8	C(17)–C(22)–H(22)	122,0
C(13)–C(12)–H(12)	115,8	C(21)–C(22)–H(22)	116,1
C(12)–C(13)–H(13)	114,0	C(22)–C(21)–H(21)	121,2
C(14)–C(13)–H(13)	124,9	C(20)–C(21)–H(21)	120,3
C(13)–C(14)–H(14)	125,8	C(21)–C(20)–H(20)	109,4
C(15)–C(14)–H(14)	113,1	C(19)–C(20)–H(20)	130,4
C(14)–C(15)–H(15)	117,1	C(20)–C(19)–H(19)	120,5
C(16)–C(15)–H(15)	122,8	C(18)–C(19)–H(19)	116,5
C(15)–C(16)–H(16)	118,2	C(19)–C(18)–H(18)	117,6
C(11)–C(16)–H(16)	120,8	C(17)–C(18)–H(18)	122,6

Hirshfeld (1963), quant à lui, propose la formule: $U_{\text{twist}} = \frac{1}{2} K_{\tau} \tau_{jl}^2$ avec K_{τ} constante de force égale à $3,24 \times 10^{-12}$ erg.rad⁻² obtenue pour le benzène, τ_{jl} l'angle de torsion défini comme suit:

$$\tau_{jl} = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2) \text{ en radian,}$$

φ_i étant l'angle entre les projections $j-j'$, $j-j''$, $l-l'$ et $l-l''$ sur un plan normal à la liaison $j-l$. On obtient pour les trois liaisons C(2)-C(3), C(6)-C(7) et C(9)-C(10): 2,67 kcal/mole dans le premier cas et 2,62 kcal/mole dans le second. L'accord entre les deux méthodes de calcul est excellent et on peut donc estimer à environ 2,65 kcal/mole en faveur de la conformation bateau la différence d'énergie due à l'absence des contraintes de torsion des liaisons mentionnées précédemment. Or, en raison de l'angle somme toute peu élevé entre le plan moyen du naphthalène et ceux des atomes C(1)-C(2)-C(9) et C(3)-C(4)-C(10) et homologues, le raccourcissement de la distance, dans la forme bateau, entre les atomes en para C(1)-C(4) et C(5)-C(8) n'atteint pas le centième d'ångström: C(1)-C(4)

$$= 2,840 \text{ \AA (naphthalène plan)}$$

$$= 2,829 \text{ \AA (chaise)}$$

$$= 2,822 \text{ \AA (bateau)}$$

ce qui ne correspond, au profit de la forme chaise, qu'à quelques dixièmes de kcal/mole dans le domaine des distances envisagé. De calculs identiques effectués sur un dérivé moins déformé, le tétrachloro-1,4,5,8 naphthalène (Davydova & Struchkov, 1962; Gafner & Herbstein, 1962), il ressort que l'énergie de torsion ne s'élève qu'à 0,66 kcal/mole; ce dérivé est connu sous la forme chaise.

La Fig. 6 montre la disposition des molécules dans la maille cristalline. Les contacts intermoléculaires sont du type normal de van der Waals. Les distances intermoléculaires non équivalentes et inférieures à 4 Å sont consignées dans le Tableau 9.

L'ensemble de nos résultats confirme une proposition énoncée par Balasubramanian (1966), à savoir que de petites distorsions du naphthalène suffisent pour résorber une partie considérable des contraintes stériques. On sait également que lorsqu'une molécule est sujette à l'encombrement stérique, elle tend, si possible, à répartir les contraintes sur tous les atomes plutôt que de les localiser sur les atomes trop proches les uns des autres: c'est la 'décentralisation de la contrainte stérique' (Avoyan, Kitaigorodskii & Struchkov, 1964) ou la 'distribution de la déformation sur de nombreuses coordonnées' (Coulson, 1963). Tel est bien le cas du TPN.

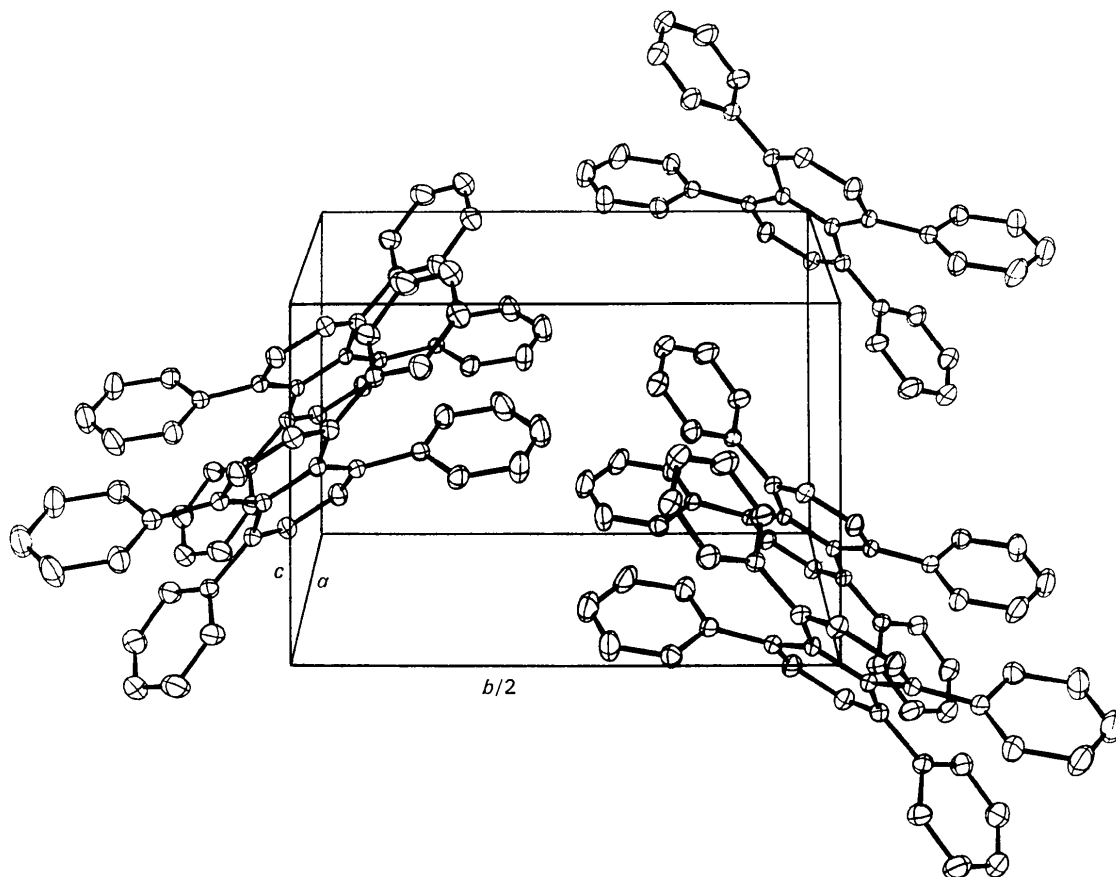


Fig. 6. Disposition des molécules dans le cristal, programme ORTEP (Johnson, 1965).

Tableau 9. Distances intermoléculaires inférieures à 4Å

Les chiffres romains se rapportent aux molécules considérées. Le chiffre ⁱ désigne la molécule de référence (coordonnées atomiques du Tableau 4). Les transformations à effectuer à partir des coordonnées atomiques originales sont :

	pour	ii	$1+x$	y	z
	iii	$1-x$	$1-y$	$1-z$	
	iv	$1+x$	y	$1+z$	
	v	$1+x$	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$	
	vi	x	y	$1+z$	
	vii	x	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$	
	viii	$-x$	$1-y$	$1-z$	
C(7 ⁱ)-C(22 ⁱⁱ)	3,872			C(19 ⁱ)-C(14 ^v)	3,950
C(7 ⁱ)-C(16 ⁱⁱ)	3,843			H(19 ⁱ)-H(14 ^v)	2,300
C(7 ⁱ)-H(22 ⁱⁱ)	3,075				
C(7 ⁱ)-H(16 ⁱⁱ)	2,958			C(20 ⁱ)-C(12 ^{vi})	3,775
H(7 ⁱ)-C(22 ⁱⁱ)	3,054			C(20 ⁱ)-H(12 ^{vi})	3,067
H(7 ⁱ)-H(22 ⁱⁱ)	2,313			C(21 ⁱ)-C(12 ^{vi})	3,907
				C(21 ⁱ)-H(12 ^{vi})	3,085
C(7 ⁱ)-C(7 ⁱⁱⁱ)	3,611			H(20 ⁱ)-C(12 ^{vi})	2,845
C(7 ⁱ)-H(7 ⁱⁱⁱ)	3,047			H(20 ⁱ)-H(12 ^{vi})	2,295
C(17 ⁱ)-C(2 ^{iv})	3,922			C(14 ⁱ)-C(13 ^{vii})	3,722
C(18 ⁱ)-C(2 ^{iv})	3,768			C(20 ⁱ)-C(13 ^{vii})	3,781
C(19 ⁱ)-C(2 ^{iv})	3,774			C(20 ⁱ)-H(13 ^{vii})	3,025
C(19 ⁱ)-H(2 ^{iv})	3,036			C(20 ⁱ)-C(14 ^{vii})	3,930
C(19 ⁱ)-C(11 ^{iv})	3,823				
C(19 ⁱ)-C(15 ^{iv})	3,890			C(22 ⁱ)-C(22 ^{viii})	3,701
C(19 ⁱ)-C(16 ^{iv})	3,696				
C(20 ⁱ)-C(2 ^{iv})	3,938				
C(20 ⁱ)-H(2 ^{iv})	3,005				
C(20 ⁱ)-C(15 ^{iv})	3,731				
C(20 ⁱ)-C(16 ^{iv})	3,544				

Nous remercions le professeur Rio* qui a mis le produit à notre disposition, ainsi que l'institut pour l'encouragement de la recherche scientifique dans l'industrie et l'agriculture (IRSIA) pour la bourse de spécialisation accordée à l'un d'entre-nous (G. E.).

* Laboratoire de Chimie Organique et des Hormones, Collège de France, Paris 5, France.

Références

AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E., SAUNDERSON, G. P. (1966). *NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 System*, National Research Council, Ottawa, Canada.

- ASGAR, ALI M. & COULSON, C. A. (1959). *J. Chem. Soc.* p.1558.
- AVOYAN, R. L., KITAIGORODSKI, A. I. & STRUCHKOV, YU. T. (1964). *Zh. Strukt. Khim.* **5**, 420.
- BALASUBRAMANIAN, V. (1966). *Chem. Rev.* **66**, 567.
- CHALVET, O., DAUDEL, R., EVRARD, G., GRIVET, J. P., HEILBRONNER, E., KOTTIS, P., LAVALETTE, D., MUEL, B., STRAUB, P. A. & VAN MEERSSCHE, M. (1970). *J. Mol. Struct.* **5**, 111.
- COULSON, C. A. (1963). *Ind. Chim. Belge*, **28**, 149.
- COULSON, C. A. & SENENT, S. (1955). *J. Chem. Soc.* p. 1819.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 504.
- CRUICKSHANK, D. W. J., PILLING, D. E., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. & TRUTER, M. R. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, Oxford: Pergamon Press.
- DAVYDOVA, M. A. & STRUCHKOV, YU. T. (1962). *Zh. Strukt. Khim.*, **3**, 184.
- DUFRAISSE, C. & LEPAGE, Y. (1964). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **258**, 1507.
- EVARD, G., PIRET, P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 661.
- EVARD, G., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1971). *Bull. Soc. Chim. Belges*, **80**, 159.
- GAFNER, G. & HERBSTEIN, F. H. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1081.
- HERBSTEIN, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 255.
- HIRSHFELD, F. L. (1963). *J. Chem. Soc.* p. 2126.
- JOHNSON, C. K. (1965). Program *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
- KING, G. S. D. (1963). L. S. refinement, Program *ERA* 302.
- KITAIGORODSKII, A. I. (1960). *Tetrahedron*, **9**, 183.
- MESUREUR, C. (1971). Thèse de doctorat, UCL, Louvain, Belgium.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca: Cornell Univ. press.
- TROTTER, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1135.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, (1957), 303.
- VAN DER HELM, D. & PATTERSON, A. L. (1962). Programs *ICR* 1, 4, 6. Institute for Cancer Research, Philadelphia, U.S.A.
- VERBIST, J. (1967). Laboratoire de chimie physique et de cristallographie, Louvain, Belgium.