

Structures Atomiques du *trans*-1,2-Dichloroacénaphène et du *trans*-1,2-Dibromoacénaphène Antipodes

PAR MARIE THÉRÈSE LE BIHAN ET MARIE CLAIRE PERUCAUD

Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, associé au C.N.R.S.,
Université Paris VI, Tour 16, 9, quai Saint Bernard, Paris Ve, France

(Reçu le 29 mars 1971)

trans-1,2-Dichloroacénaphène, $C_{12}H_8Cl_2$, and *trans*-1,2-dibromoacénaphène $C_{12}H_8Br_2$, are orthorhombic with $a=7.79, b=7.74, c=8.38$ Å for $C_{12}H_8Cl_2$ and $a=7.92, b=7.83, c=8.47$ Å for $C_{12}H_8Br_2$; $Z=2$, and space group $P2_12_12$. The crystal structures have been determined by the close-packing method from three-dimensional data measured on an automatic diffractometer with $Cu K\alpha$ radiation. The atomic parameters were refined by a full-matrix least-squares method; the final R value is 0.06 for $C_{12}H_8Cl_2$ and 0.10 for $C_{12}H_8Br_2$; the molecules are independent.

Les dérivés *trans* dibromé et dichloré de l'acénaphène sont des molécules chirales possédant un axe binaire.

Lorsqu'il cristallise à partir d'une solution de substance racémique, le *trans*-1,2-dichloroacénaphène se dédouble spontanément. Il se présente alors sous forme de cristaux aciculaires légèrement jaune possédant un pouvoir rotatoire moléculaire.

Le *trans* dibromoacénaphène racémique cristallise sous forme de racémique vrai, mais peut être dédoublé par voie chimique (Cristol, Stermitz & Roney, 1956). On obtient alors des cristaux tabulaires transparents et incolores.

Données cristallographiques

Pour chaque espèce, les paramètres des mailles élémentaires des cristaux actifs ont été obtenus à partir de clichés de cristal tournant et de Weissenberg, et précisés à l'aide du diffractomètre à monocristaux Nonius, utilisé pour la mesure des intensités (Tableau 1). Dans chaque cas, la maille contient deux unités formulaires et les extinctions systématiques sont celles du groupe spatial $P2_12_12$.

Tableau 1. *Données cristallographiques comparées des deux composés (paramètres, groupe spatial, volume, densité, nombre d'unité formulaire par maille)*

	<i>trans</i> -1,2- Dichloroacénaphène	<i>trans</i> -1,2- Dibromoacénaphène
	$P2_12_12$	$P2_12_12$
a	$7,79 \pm 0,01$ Å	$7,92 \pm 0,01$ Å
b	$7,74 \pm 0,01$	$7,83 \pm 0,01$
c	$8,38 \pm 0,01$	$8,47 \pm 0,01$
V	$505,27$ Å ³	$525,25$ Å ³
Densité calculée	$0,989$ g.cm ⁻³	$1,52$ g.cm ⁻³
Z	2	2

(a) Traitement des données

Les intensités diffractées I_{hkl} ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Nonius pour des angles

$\theta \leq 54^\circ$. Ces valeurs ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Dans le cas du *trans*-1,2-dichloroacénaphène, les intensités collectées correspondent au $\frac{1}{8}$ de la sphère de réflexion, alors que, pour le *trans*-1,2-dibromoacénaphène, les intensités ont été mesurées sur un quart de sphère. Dans ce dernier cas, la valeur élevée du coefficient d'absorption linéaire dans les conditions de l'expérience, d'une part, et les dimensions très inégales des arêtes du prisme monocristallin, d'autre part, ont rendu nécessaire une correction statistique de l'absorption.

La méthode consiste, au lieu d'effectuer globalement la correction de Wilson, à déterminer pour chaque strate du réseau réciproque, prise séparément, un grand nombre de 'coefficients de Wilson' calculés chacun à partir d'un nombre suffisant de réflexions (au moins vingt), toutes contenues à l'intérieur d'un cercle. La valeur du coefficient

$$\omega = \frac{\sum_i \left(\sum_j f_{ij}^2 \right)}{\sum_i F_i^2(\text{obs})}$$

est affectée au point du réseau réciproque correspondant au centre du cercle considéré. On doit avoir un grand nombre de cercles épiétant tous les uns sur les autres. Nous avons programmé cette correction en plaçant un centre de cercle au centre de gravité de chaque maille du réseau réciproque. L'ensemble des valeurs ω obtenues permet de tracer des courbes statistiques d'isovaleurs et, par interpolation, de connaître la correction à apporter à chaque $F_{hkl}^2(\text{obs})$. Cette correction a été effectuée pour toutes les strates du réseau réciproque correspondant au dérivé bromé.

(b) Elaboration de l'hypothèse de départ Conditions générales

L'architecture des molécules de *trans*-1,2-di-X-acénaphène (X=Br, Cl) étant bien connue, nous avons choisi de rechercher la structure de chaque cristal en

utilisant un programme de calcul: le 'PERVAL',* dont le principe repose uniquement sur des notions d'empêchement stérique. Ce programme permet de déterminer, dans la maille élémentaire, la position et l'orientation de la molécule indépendante, de telle sorte que les distances inter-moléculaires minimales prennent des valeurs aussi élevées que possible.

On opère schématiquement de la manière suivante:

1. - On calcule les coordonnées de tous les atomes (y compris ceux d'hydrogène) de l'édifice moléculaire, en utilisant une base orthonormée admettant des vecteurs unitaires de module égal à 1 Å.

2. - Un système de translations et de rotations, dont les différents pas et les limites sont choisis par l'utilisateur, permet de faire varier, dans la maille élémentaire, la position du centre de gravité et l'orientation de la molécule indépendante. Les autres molécules s'en déduisent par le jeu des translations du réseau et par l'opération des éléments de symétrie du groupe spatial.

3. - Pour chaque nouvelle position, on calcule un certain nombre de distances inter-atomiques entre édifices moléculaires voisins; chacune de ces distances est comparée à la distance moyenne de van der Waals couramment admise pour les deux atomes considérés;

* PERVAL - Communication privée de M. Vallino et M. C. Perucaud - Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Tour 16, 9 quai St Bernard, Paris 5e, France.

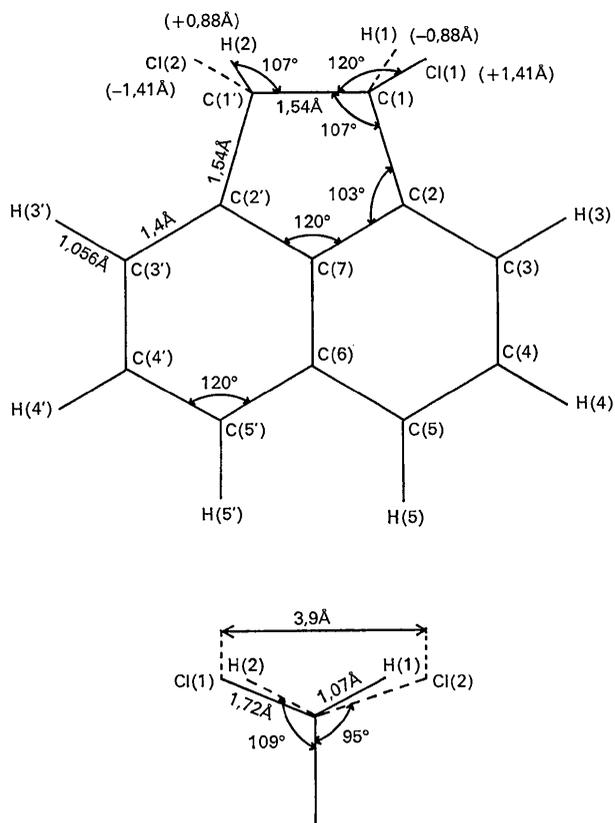


Fig. 1. Molécule théorique. Cas du $C_{12}H_8C_{12}$ *trans*.

ainsi, on définit une distance normalisée $D_N =$

$$\frac{\text{distance calculée}}{\text{distance de van der Waals pour les atomes considérés}}$$

4. - Le programme retient les n solutions ($n \leq 10$) pour lesquelles les distances normalisées minimales prennent les valeurs les plus élevées.

Etude du *trans*-1,2-dichloroacénaphène

La maille contient deux unités formulaires; les positions générales du groupe $P2_12_12$ étant de multiplicité 4, l'axe d'ordre 2 de la molécule coïncide avec l'axe 2 de la maille élémentaire.

Dans ce cas très simple, deux types d'opérations suffiront:

- rotation d'angle variable de 0 à 180° de la molécule autour de l'axe d'ordre 2 (parallèle au vecteur période c).
- translation de 0 à $\frac{|c|}{2}$ (par pas de 0,2 Å) le long de cet axe binaire, du centre de gravité de l'édifice moléculaire.

Tableau 2. Angles de liaison, distances interatomiques inter- et intramoléculaires, utilisées lors de la construction de la molécule théorique

C—C	1,54 Å	H···H	2,4 Å
C(sp^3)—C($2sp^2$)	1,48	C···C	3,14
C···C	1,40	Cl···Cl	3,6
C—H	1,056	Br···Br	3,9
C(sp^3)—Cl	1,72	C···H	3,2
C(sp^3)—Br	1,89	Cl···H	3,0
		Br···H	3,15
		C···Cl	3,5
		C···Br	3,65

C(1) hybridation sp^3
C(2), C(3), C(4), C(5), C(6), C(7) hexagone régulier plan.

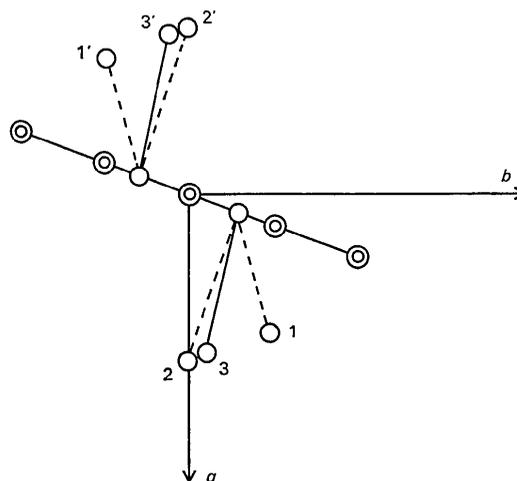


Fig. 2. $C_{12}H_8C_{12}$, *trans*. Evolution de la position de l'atome de chlore. 1: Position du chlore dans la molécule théorique. 2: Position du chlore déterminée à partir de la projection de Patterson sur le plan (001). 3: Position du chlore après affinement.

La molécule de départ est représentée Fig. 1. Les distances inter- et intramoléculaires utilisées sont données dans le Tableau 2.

Quatre solutions équivalentes ont été obtenues; elles correspondent à des rotations de $\pm 20^\circ$ de part et d'autre des axes \vec{Ox} et \vec{Oy} , la translation suivant Oz étant la même. Ces deux types de solutions symétriques s'expliquent aisément: les vecteurs période \mathbf{a} et \mathbf{b} étant très peu différents en module et équivalents pour le groupe spatial, nous ne pouvions, par des considé-

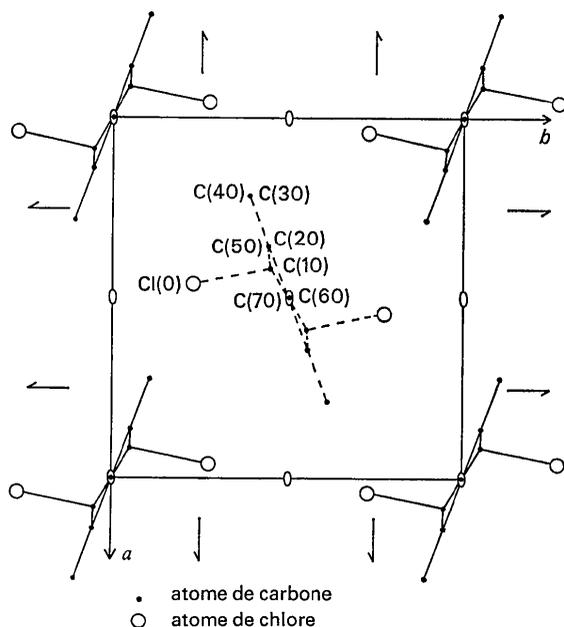


Fig. 3. $C_{12}H_8C_{12}$, *trans*. Projection (001).

rations d'encombrement, orienter la molécule par rapport à l'un de ces axes.

L'indétermination a pu être levée grâce à l'étude de la projection de Patterson sur le plan (001) qui a permis de localiser approximativement 4 atomes de chlore; il reste donc deux solutions: $\pm 20^\circ$ par rapport à l'axe défini précédemment.

Etude du *trans*-1,2-dibromoacénaphène

L'atome de brome indépendant a été placé de façon assez précise à l'aide des trois projections de Patterson sur les plans (001), (100) et (010). Ces positions initiales du brome sont relatées dans le Tableau 3. La position approchée de l'édifice moléculaire a été déterminée par le programme *PERVAL*; à partir d'une position non équivalente de la molécule, nous pouvons placer l'atome de brome de quatre manières différentes:

$$\begin{aligned} &0,25 + x', y; \quad 0,25 - x', y \\ &0,25 + x', \bar{y}; \quad 0,25 - x', \bar{y}; \end{aligned}$$

(c) Affinement des structures

1. - Etude du composé bromé

Un affinement structural a été tenté sur l'ensemble des $F_{\text{obs}}(hk0)$, l'atome de brome étant totalement libre et les atomes de carbone étant liés en un solide indéformable capable, uniquement, d'effectuer une rotation autour de l'axe \vec{Oz} . Pour une des solutions envisagées, l'indice R s'abaisse à 10%; pour les trois autres solutions, il oscille entre 17% et 25%. Un affinement moléculaire identique a été effectué sur l'ensemble des $F_{\text{obs}}(hkl)$ à partir de la meilleure solution. En trois cycles, l'indice R s'est fixé à 14%.

Nous avons alors procédé à un affinement plus général en libérant tous les atomes et en affectant à

Tableau 3. Tableau comparatif de l'évolution de la position de l'atome halogène, obtenue à partir de la projection de Patterson et après affinement

	<i>trans</i> -1,2-Dichloroacénaphène	<i>trans</i> -1,2-Dibromoacénaphène
Position initiale de l'atome d'halogène déterminée sur les projections de Patterson	$\begin{cases} x & 0 \\ y & 0,25 \pm 0,036 \\ z & 0,4435 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,25 \pm 0,0342 \\ \pm 0,0309 \\ 0,4423 \end{cases}$
Position de X (Cl, Br) après affinement	$\begin{cases} x & -0,0369 \\ y & 0,2714 \\ z & 0,4478 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,2837 \\ 0,0278 \\ 0,4446 \end{cases}$

Tableau 4. Paramètres atomiques

X	<i>trans</i> -1,2-Dichloroacénaphène				<i>trans</i> -1,2-Dibromoacénaphène			
	x	y	z	T	x	y	z	T
X	0,0369	-0,2714	0,4478	5,42	0,2837	0,0278	0,4446	1,57
C(1)	0,0838	-0,0488	0,3830	3,92	0,05308	0,0810	0,3781	0
C(2)	0,1348	-0,0551	0,2127	3,87	0,0535	0,1354	0,2080	0,16
C(3)	0,2926	-0,1069	0,1368	5,3	0,1100	0,2914	0,1301	0,95
C(4)	0,2897	-0,1025	-0,0359	5,82	0,11067	0,2868	-0,0367	3,8
C(5)	0,1577	-0,0548	-0,1261	6,95	0,0658	0,1499	-0,1265	2,2
C(6)	0	0	-0,0521	5,8	0	0	-0,0535	1,92
C(7)	0	0	+0,1201	3,6	0	0	+0,1158	0,94

chacun d'eux un facteur de température individuel, isotrope pour les atomes de carbone, anisotrope pour l'atome de brome; il a été tenu compte du facteur de diffusion anormale du brome. Le facteur R atteint alors 10%.

2. - Etude du composé chloré

Le processus est identique à celui décrit précédemment: les positions de l'atome de chlore déterminées à l'aide des projections de Patterson sont relatées dans le Tableau 3. L'affinement moléculaire à partir des

$F_{\text{obs}}(hkl)$ a donné un indice $R=8\%$; pour l'ensemble des $F_{\text{obs}}(hkl)$, l'indice R atteint 10% (les atomes de carbone étant liés en un solide indéformable construit à partir des distances et des angles théoriques.) Après affinement général, les atomes n'étant plus soumis à aucune contrainte et les facteurs de température étant introduits, nous avons obtenu un facteur $R=6\%$.

Tableau 5. Distances interatomiques et angles de liaison

Distances interatomiques

	$C_{12}H_8Cl_2$	$C_{12}H_8Br_2$
C(10)—X(0)	$1,843 \pm 0,015 \text{ \AA}$	$1,956 \pm 0,015 \text{ \AA}$
C(10)—C(11)	$1,50 \pm 0,02$	$1,52 \pm 0,02$
C(10)—C(20)	$1,48 \pm 0,02$	$1,50 \pm 0,02$
C(20)—C(30)	$1,44 \pm 0,02$	$1,45 \pm 0,02$
C(30)—C(40)	$1,43 \pm 0,02$	$1,41 \pm 0,02$
C(40)—C(50)	$1,35 \pm 0,02$	$1,36 \pm 0,02$
C(50)—C(60)	$1,44 \pm 0,02$	$1,42 \pm 0,02$
C(60)—C(70)	$1,44 \pm 0,02$	$1,43 \pm 0,02$
C(70)—C(20)	$1,37 \pm 0,02$	$1,38 \pm 0,02$
C(20)—C(50)	$2,84 \pm 0,02$	$2,84 \pm 0,02$
C(30)—C(60)	$2,89 \pm 0,02$	$2,89 \pm 0,02$
C(70)—C(40)	$2,72 \pm 0,02$	$2,73 \pm 0,02$
X(0) X(1)	$4,2 \pm 0,02$	$4,50 \pm 0,02$

Angles des liaisons

X(0)—C(10)—C(11)	$107,2 \pm 0,50$	$109,80 \pm 0,50$
X(0)—C(10)—C(20)	$107,8 \pm 0,50$	$109,50 \pm 0,50$
C(20)—C(10)—C(11)	$104,4 \pm 0,50$	$103,70 \pm 0,50$
C(10)—C(20)—C(30)	$131,50 \pm 0,50$	$132,20 \pm 0,50$
C(20)—C(30)—C(40)	$114,90 \pm 0,50$	$115,6 \pm 0,50$
C(30)—C(40)—C(50)	$125,90 \pm 0,50$	$125,20 \pm 0,50$
C(40)—C(50)—C(60)	$119,8 \pm 0,50$	$120,1 \pm 0,50$
C(50)—C(60)—C(70)	$115,5 \pm 0,50$	$115,70 \pm 0,50$
C(60)—C(70)—C(20)	$124,4 \pm 0,50$	$124,40 \pm 0,50$
C(70)—C(20)—C(30)	$119,3 \pm 0,50$	$118,70 \pm 0,50$
C(20)—C(70)—C(21)	$111,20 \pm 0,50$	$111,20 \pm 0,50$
C(10)—C(20)—C(70)	$109,2 \pm 0,50$	$108,9 \pm 0,50$

Angles entre plans

	$C_{12}H_8Cl_2$	$C_{12}H_8Br_2$
C(20), C(70), C(21)	$10,40 \pm 0,50^\circ$	$10,0 \pm 0,50^\circ$
C(10), C(11), C(70)		

Distances intermoléculaires

C(50)···C(43)	3,77 Å	3,89 Å
C(50)···C(33)	3,48	3,89
C(64)···C(41)	3,56	3,58
C(31)···C(64)	3,51	3,55
C(74)···C(41)	3,55	3,57
C(40)···C(43)	3,96	4,01
C(40)···C(33)	3,98	4,02
C(20)···C(43)	3,84	3,84
C(31)···C(54)	3,86	3,95
C(33)···C(34)	3,70	3,77
C(43)···C(44)		
C(33)···C(44)	3,96	4,02
X(3)···X(4)	3,58	3,45
X(1)···X(2)	4,20	4,50
X(3)···X(2)	3,95	4,05
X(2)···C(14)	3,83	3,64
X(2)···C(24)	4,39	4,09

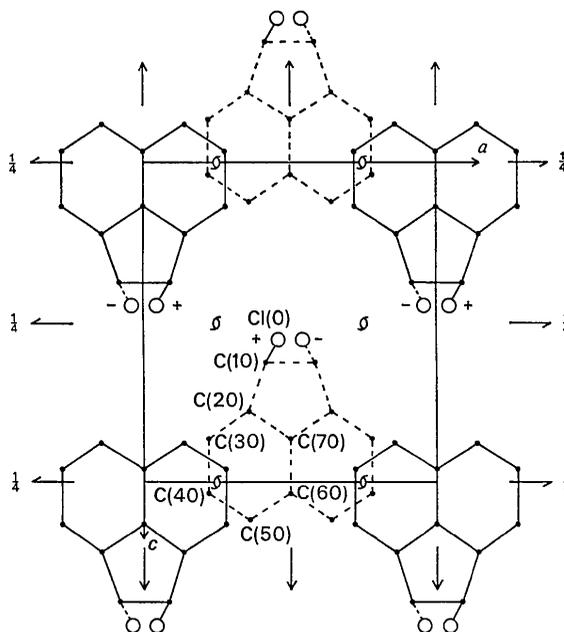


Fig. 4. $C_{12}H_8Cl_2$, *trans*. Projection (010).

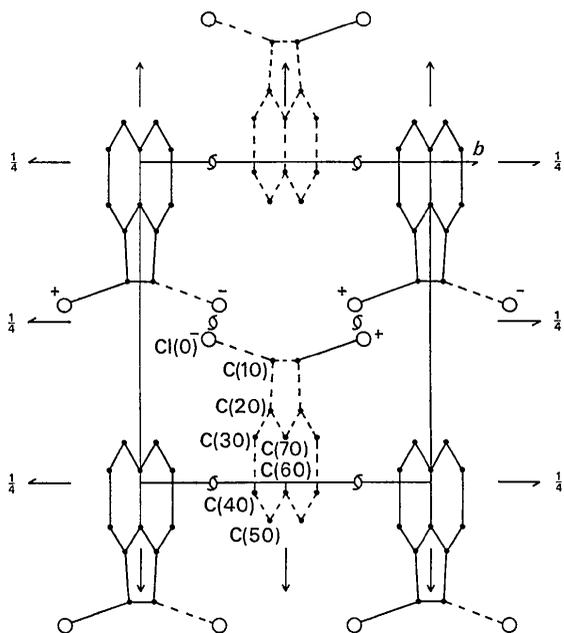


Fig. 5. $C_{12}H_8Cl_2$, *trans*. Projection (100).

3. - Résultats

Fig. 2 montre l'évolution de la position de l'atome lourd au cours de l'affinement, dans le cas du *trans*-1,2-dichloroacénaphthène. Le plan de la molécule n'a tourné que de 2° par rapport à la position initiale. Les meilleurs résultats obtenus pour le *trans*-1,2-dichloroacénaphthène sont dus, surtout, à la forme cylindrique du

crystal utilisé, alors que le composé bromé se présentait sous la forme d'une très mince plaquette. Le Tableau 4 relate les paramètres atomiques et le Tableau 5 les distances interatomiques et les angles de liaison ainsi que les distances intermoléculaires les plus courtes. Les Figs. 3, 4, 5 représentent la projection des structures sur les plans (100), (010) et (001). Les Figs. 6, 7 repré-

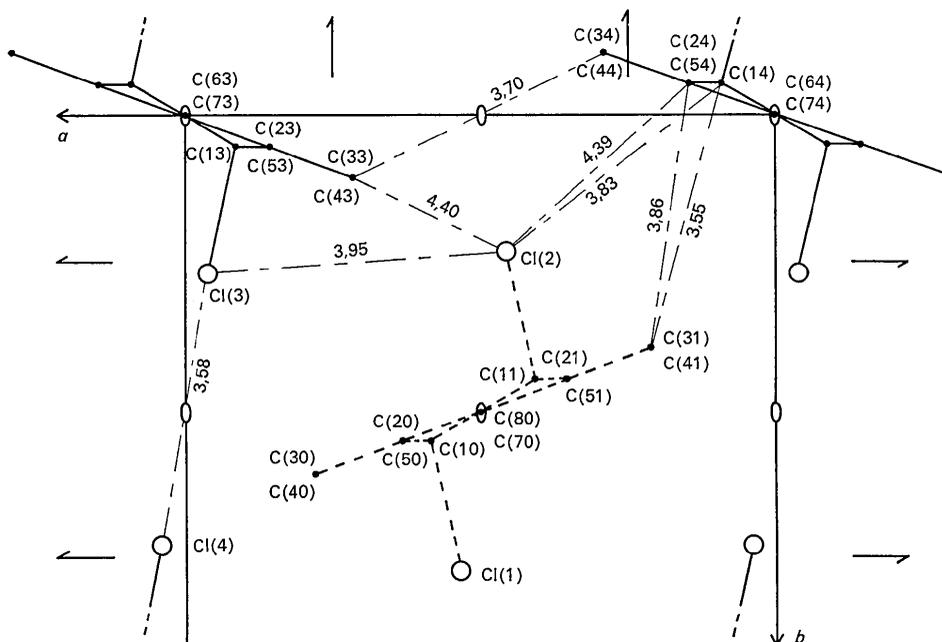


Fig. 6. $C_{12}H_8Cl_2$, *trans*. Distances intermoléculaires les plus courtes (Å) (001).

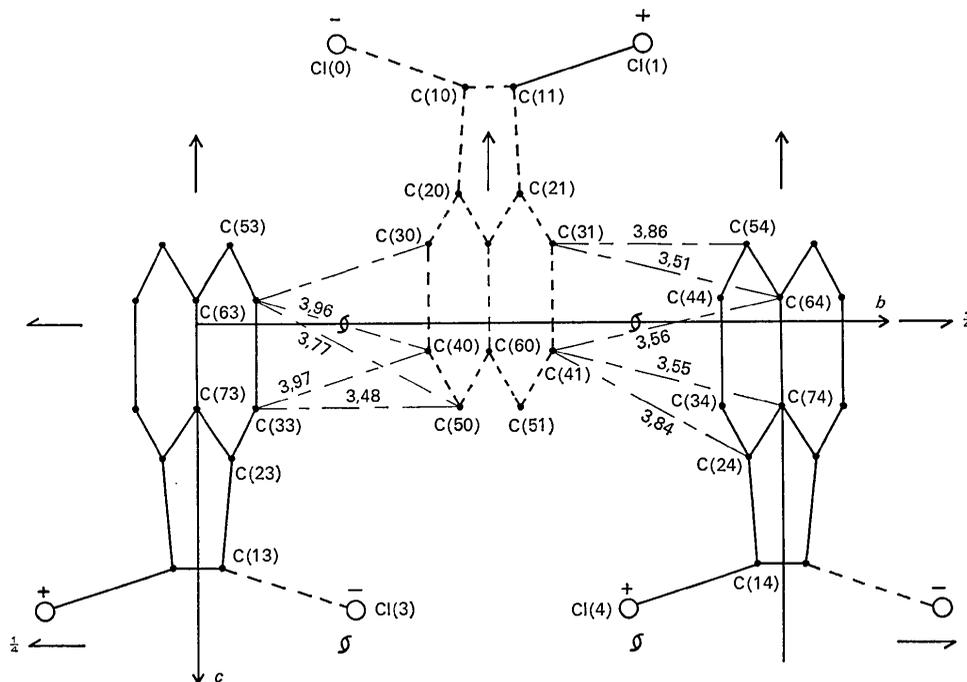


Fig. 7. $C_{12}H_8Cl_2$, *trans*. Distances intermoléculaires les plus courtes (Å) (plan 100).

