

Étude Structurale Comparative du β -Fluoronaphtalène et du Naphtalène

PAR N. B. CHANH ET Y. HAGET-BOUILLAUD

Laboratoire de Cristallographie associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33 Talence, France

(Reçu le 2 juin 1972)

The crystalline structure of β -fluoronaphthalene has been determined by X-ray diffraction methods. It is a disordered structure: the fluorine atom is statistically distributed on the 4 β -positions of the naphthalene ring with equal probability of 0.25. This structure is isotypic with naphthalene with the same space group and closed crystalline parameters. However, the two structures are far from isomorphous as far as the molecule orientation in the cell is concerned. The 'degree of isomorphism' between the two structures is tested by syncrystallization studies: the phase diagram between β -fluoronaphthalene and naphthalene shows the presence of limited areas of solid solutions.

Introduction

Ce travail se place dans le cadre d'une étude axée sur les structures désordonnées (forme I) des dérivés β -substitués du naphtalène (Baumgarth, Chanh, Gay, Lascombe & Le Calve, 1969; Chanh, Bouillaud & Lencrerot, 1970). Nous avons pu montrer que le composé fluoré est stable dans tout le domaine exploré (-140°C à la fusion 60°C), sous la forme I, isotype du naphtalène. Nous nous proposons ici de déterminer la structure cristalline de ce dérivé afin de dégager le 'degré' d'isomorphisme existant entre ces deux composés.

Données cristallographiques

Les monocristaux de β -fluoronaphtalène, obtenus sous forme de plaquettes minces soit par sublimation, soit par cristallisation lente dans l'éther éthylique, ont été conservés sous tube de Lindemann. Les clichés de Bragg, de Weissenberg et de précession ont permis de déterminer les paramètres approchés de la maille cristalline et son groupe spatial. Ces paramètres ont été affinés par une méthode de moindres carrés.

β -Fluoronaphtalène à 25°C	Naphtalène à 25°C
$a = 7,796 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$a = 8,259 \pm 0,008 \text{ \AA}$
$b = 5,965 \pm 0,002$	$b = 5,980 \pm 0,002$
$c = 9,955 \pm 0,004$	$c = 8,668 \pm 0,006$
$\beta = 122,87^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$	$\beta = 122,60^{\circ} \pm 0,10^{\circ}$
$P2_1/a \quad Z=2$	$P2_1/a \quad Z=2$
$d_{\text{calc}} = 1,245$	$d_{\text{calc}} = 1,177$
$d_{\text{mes}} = 1,24_0$	$d_{\text{mes}} = 1,17_5$

La molécule de β -fluoronaphtalène apparaît comme centrée, ce qui implique qu'il ne peut s'agir que d'une 'molécule statistique': le fluor est donc 'réparti', soit avec une probabilité p de 0,25 sur les 4 positions 2,3, 2',3' du cycle, soit avec une probabilité de 0,50 sur les positions 2,2' (ou 3,3') - cf. Fig. 1. Il va de soi que toute solution intermédiaire est également possible [p en 2 et 2' avec $(0,5-p)$ en 3 et 3'].

L'examen des clichés de diffraction montre l'absence de traînées de diffusion en dehors des taches, ce qui prouve que le désordre statistique est total. Le nombre de réflexions observables est relativement faible: intenses autour de l'origine du réseau réciproque, les taches s'estompent rapidement dès que l'on s'écarte de celle-ci. Cette anomalie est caractéristique des structures cristallines affectées par un phénomène de désordre: tout se passe comme si le degré d'agitation thermique des atomes était très élevé. Nous avons pu mesurer environ 290 réflexions indépendantes au diffractomètre automatique Siemens avec la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, mais il n'a pas été fait de correction d'absorption.

Détermination de la structure du β -fluoronaphtalène à 25°C

Nous nous sommes d'abord attachés à préciser l'orientation des molécules autour du centre de symétrie par une méthode inspirée de celle employée par André, Fourme & Renaud (1971). Nous avons supposé une 'molécule statistique' rigide et programmé le calcul des facteurs de structure en fonction des angles d'Euler qui définissent l'orientation de la molécule. La solution optimale est celle qui minimise l'indice de fiabilité R . Trois calculs ont été effectués. Dans les deux premiers cas, la molécule statistique est du type $\frac{1}{2}\text{F}$, respectivement en 2,2' puis 3,3', le dernier cas est de type $\frac{1}{4}\text{F}$ en 2,2', 3,3': dans les deux premiers essais, l'indice de fiabilité ne descend pas au-dessous de 0,47; dans le troisième cas, il atteint la valeur de 0,29.

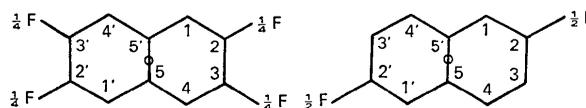


Fig. 1. Hypothèses de molécules 'statistiques' centrées.

Pour affiner cette structure, nous avons introduit la variation des facteurs *B* isotrope sur chaque atome. Dans le cas des structures statistiques, ce facteur correspond à un 'coefficient de délocalisation', car il englobe l'agitation thermique proprement dite et le désordre de position. L'indice résiduel est ainsi réduit à la valeur un peu plus satisfaisante de 0,24. A ce stade on constate déjà que la 'délocalisation' est intense pour tous les atomes mais plus encore pour les atomes éloignés du centre de symétrie que pour les atomes proches:

9-10 Å² pour les carbones 5-5'
13-14 Å² pour les atomes statistiques ½F.

En affectant à chaque atome des coefficients *B_{ij}* anisotropes l'indice de reliabilité est descendu à 0,13.

Nous avons essayé de faire varier le facteur d'occupation *p* des atomes de fluor; nous avons constaté que la probabilité de présence des fluors ne s'écarte pas de façon significative de la valeur 0,25: les 4 sites en β du noyau apparaissent donc équivalents.

Nous avons ensuite fait intervenir le rôle des hydrogènes reliés aux carbones 1 et 4 aux carbones 2 et 3 avec, pour ces derniers hydrogènes, un facteur *p* de 0,75. En fait, cela nous a conduit à localiser sur les positions 6,7, 6' et 7' un atome fictif X de poids (0,25F+0,75H). L'affinement conduit à un indice résiduel final *R*=0,095 pour l'ensemble des réflexions mesurées (Tableau 1). Les coordonnées obtenues ainsi que les valeurs des coefficients *B_i*, *B_{ij}* sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 1. Facteurs de structure observés et calculés

H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC	H	K	L	F OBS	F CALC
0	0	0	26,31	25,98	-1	1	6	-1,04	-1,04	4	3	1	-3,23	-3,58
0	0	2	-12,11	-12,07	1	1	6	1,39	1,39	4	3	1	1,28	1,28
0	0	4	7,55	6,88	1	1	6	0,76	1,11	-3	3	1	-1,08	-1,08
0	0	6	1,19	1,17	1	1	6	-0,07	-0,01	-1	3	2	-0,10	-0,10
0	0	8	2,87	2,43	1	1	6	-1,50	-2,23	-1	3	3	-3,05	-2,01
0	0	10	3,27	3,27	1	1	6	-1,59	-2,07	-1	3	4	-2,18	-2,18
0	0	12	1,80	2,12	1	1	6	2,26	2,01	-3	3	6	-2,16	-1,93
0	0	14	3,85	1,49	1	1	6	-1,11	-0,71	-2	3	6	-2,07	-1,91
0	0	16	6,46	6,52	1	1	6	1,21	1,21	-2	3	6	2,75	2,75
0	0	18	-3,15	-3,15	1	1	6	11,09	12,01	-2	3	6	5,47	6,30
0	0	20	1,50	1,50	1	1	6	-1,15	-1,15	-2	3	6	3,74	3,74
-2	0	1	50,91	50,44	0	0	0	-0,76	-0,76	-2	3	3	-1,38	-0,07
-2	0	3	5,41	5,41	0	0	0	-0,10	-0,10	-2	3	3	1,88	1,88
-2	0	5	-11,55	-11,45	0	0	0	-10,46	-1,05	-2	3	1	-4,17	-1,43
-2	0	7	12,10	12,07	-1	2	7	0,74	0,74	2	3	1	2,16	2,05
-2	0	9	32,02	31,81	-1	2	7	2,42	2,07	2	3	2	-2,16	-2,16
-2	0	11	7,62	7,62	-1	2	7	0,02	0,02	2	3	2	-3,91	-4,28
-2	0	13	1,00	1,00	-1	2	7	1,11	1,11	2	3	2	-1,72	-1,72
-2	0	15	1,12	1,21	-1	2	7	1,47	1,43	1	3	4	-1,00	-1,28
-4	0	1	6,75	6,75	-1	1	4	14,68	14,87	1	3	3	0,75	0,96
-4	0	3	5,01	4,18	1	2	0	-1,66	-1,95	1	3	2	2,90	2,00
-4	0	5	8,84	8,84	1	2	2	2,12	2,08	1	3	0	-0,75	-0,34
-4	0	7	1,12	-0,95	1	2	2	3,50	3,51	-1	3	1	-4,21	-2,96
-4	0	9	-2,12	-0,95	1	2	2	-2,05	-1,22	-1	3	3	3,77	2,53
-4	0	11	2,38	2,38	2	2	3	1,06	1,09	-1	3	4	2,34	2,74
-4	0	13	0,85	0,85	2	2	3	8,01	8,77	-1	3	6	-2,71	-2,10
-4	0	15	6,07	6,06	2	2	1	-0,01	6,49	-1	3	6	-1,00	-0,93
-4	0	17	1,62	0,67	-2	2	1	-0,89	-0,62	0	3	4	0,89	0,80
-4	0	19	3,70	3,70	-2	2	1	-0,78	-0,62	0	3	3	2,33	1,90
-4	0	21	2,14	2,72	-2	2	3	-0,36	-0,62	0	3	3	1,66	1,66
-4	0	23	-0,97	-1,02	-2	2	3	8,01	8,77	0	3	1	5,04	5,04
-4	0	25	4,78	4,32	-2	2	4	3,73	3,72	0	3	5	0,63	0,60
-4	0	27	3,96	3,83	-2	2	4	-0,77	-0,52	0	3	4	-1,63	-1,63
-4	0	29	1,95	1,95	-2	2	4	3,50	3,50	0	3	4	-1,09	-1,09
-4	0	31	-1,58	-1,58	-2	2	9	1,35	1,42	0	4	2	-2,97	-3,32
-4	0	33	1,95	1,95	-2	2	9	1,50	1,50	0	4	2	-1,40	-1,40
-4	0	35	-1,21	-1,21	-3	2	6	2,93	1,23	0	4	0	-2,12	-1,45
-4	0	37	1,26	1,10	-3	2	6	1,00	1,03	-1	4	5	2,20	2,22
-4	0	39	3,14	3,53	-3	2	5	-2,00	-2,25	-1	4	2	1,55	1,92
-4	0	41	3,96	3,83	-3	2	3	10,47	10,83	-1	4	2	0,55	0,33
-4	0	43	5,12	5,09	-3	2	3	-0,78	-0,78	-1	4	2	-0,73	-1,28
-4	0	45	1,21	1,21	-3	2	3	3,93	3,87	-1	4	0	1,55	1,55
-4	0	47	-0,96	-0,93	-3	2	9	-2,53	-2,53	-1	4	1	-0,55	-0,57
-4	0	49	2,76	2,76	-3	2	9	-0,50	-0,50	-1	4	1	-1,09	-1,09
-4	0	51	2,11	2,07	-4	2	2	1,60	0,16	1	4	4	1,22	1,09
-4	0	53	2,90	1,97	-4	2	2	3,65	3,06	2	4	2	-1,61	-1,61
-4	0	55	-1,72	-1,72	-4	2	4	-0,35	0,04	2	4	2	-2,62	-3,14
-4	0	57	1,56	1,04	-4	2	6	-0,17	-1,47	2	4	2	-1,12	-1,12
-4	0	59	1,25	1,04	-4	2	6	-0,63	-0,44	2	4	0	-3,05	-3,05
-4	0	61	1,25	1,39	-4	2	7	0,73	-2,31	-2	4	1	-1,72	-1,72
-4	0	63	-1,95	-2,06	-4	2	7	-0,73	-0,92	-2	4	1	-1,05	-1,05
-4	0	65	3,29	4,01	-5	2	8	2,56	2,61	-2	4	5	2,17	2,51
-4	0	67	2,50	2,65	-5	2	5	0,94	0,31	-2	4	6	2,14	2,95
-4	0	69	2,19	2,58	-5	2	3	-2,00	-2,16	-3	4	4	0,76	0,76
-4	0	71	2,39	1,93	-5	2	3	-2,00	-2,16	-3	4	5	1,69	1,69
-4	0	73	1,14	1,63	-5	2	3	1,24	1,06	-3	4	5	-0,67	-0,59
-4	0	75	-0,82	-0,82	-5	2	3	-2,00	-2,16	-3	4	2	-1,10	-1,10
-4	0	77	-0,91	-0,48	-5	2	1	-0,10	-1,00	-3	4	1	-1,09	-1,57
-4	0	79	2,10	2,08	-5	2	2	-1,85	-1,85	3	4	1	-2,93	-3,31
-4	0	81	7,27	7,27	-5	2	4	1,17	0,96	4	4	2	-1,21	-1,31
-4	0	83	0,76	1,22	-5	2	4	5,70	5,00	-4	4	2	-2,21	-2,53
-4	0	85	0,70	0,70	-5	2	5	2,75	3,36	-4	4	2	-0,71	-1,11
-4	0	87	21,17	21,17	-5	2	6	2,75	3,36	-4	4	2	-1,07	-1,47
-4	0	89	-1,16	-1,16	-5	2	6	-1,16	-1,16	-4	4	2	-1,20	-1,60
-4	0	91	-4,12	-4,12	-5	2	6	1,38	1,40	-4	4	7	0,58	0,71
-4	0	93	6,13	6,13	-7	2	4	1,71	1,31	-5	4	4	1,07	0,97
-4	0	95	6,00	6,00	-7	2	4	1,17	1,27	-5	4	4	0,50	0,50
-4	0	97	1,24	1,01	-6	1	7	1,10	0,92	-5	4	1	0,96	0,96
-4	0	99	1,18	1,08	-6	1	7	2,19	2,32	-5	4	2	1,49	1,49
-4	0	101	-1,14	-0,81	-6	1	3	-0,63	-0,63	-4	4	1	-0,63	-0,63
-4	0	103	1,17	1,17	-6	1	3	1,17	1,17	-4	4	1	-1,17	-1,17
-4	0	105	1,17	1,17	-6	1	3	2,21	1,89	-3	5	0	-1,40	-1,17
-4	0	107	4,29	4,14	-6	1	1	1,90	2,24	-3	5	2	-1,05	-1,05
-4	0	109	3,13	3,13	-6	1	1	0,50	0,11	-3	5	2	-0,81	-0,81
-4	0	111	60,87	34,32	-5	1	1	-2,43	-2,17	-3	5	0	-1,17	-1,17
-4	0	113	4,47	3,32	-5	1	2	-1,17	-1,17	-3	5	0	-0,96	-1,25
-4	0	115	4,47	3,32	-5	1	2	-1,17	-1,17	-3	5	0	-0,96	-1,25
-4	0	117	1,94	1,94	-5	1	4	2,25	2,93	2	5	1	-1,47	-1,14
-4	0	119	1,94	1,94	-5	1	4	-1,00	-1,32	1	5	1	-2,40	-2,94
-4	0	121	4,47	1,21	-5	1	8	-1,41	-1,45	1	5	2	-3,00	-3,13
-4	0	123	6,36	6,36	-5	1	6	6,72	6,55	1	5	1	-3,50	-1,82
-4	0	125	0,75	0,75	-4	1	7	1,62	1,42	1	5	0	-0,70	-0,70
-4	0	127	-11,07	-11,07	-4	1	6	-1,19	3,46	-1	5	1	-3,36	-1,10
-4	0	129	26,57	26,42	-4	1	3	-1,19	3,46	-1	5	1	-2,57	-1,10
-4	0	131	4,30	4,30	-4	1	3	1,92	1,30	-1	5	4	-2,63	-1,24
-4	0	133	6,36	6,36	-4	1	1	-1,32	1,36	0	5	4	1,00	0,76
-4	0	135	4,28	4,00	-4	1	0	-4,25	-4,46	0	5	2	-1,80	-1,49
-4	0	137	6,36	2,01										

Description de la structure et comparaison avec celle du naphthalène

1. La molécule

Comme il s'agit d'une structure 'statistique', les distances interatomiques et les angles de liaison correspondent à des valeurs moyennes [Fig. 2(a)]; les distances C-C sont sensiblement du même ordre de grandeur que celles du naphthalène, mais dans l'ensemble elles paraissent légèrement plus courtes. Les distances C-X (1,26 Å) sont proches de la valeur pondérée théorique (1,25 Å) résultant des deux liaisons C-H (1,00 Å) et C-F (1,33 Å) qui la composent.

L'équation du plan moyen de la molécule statistique en coordonnées orthonormées *xyz'* s'écrit: 0,8943*x* - 0,4469*y* - 0,0193*z'* + 0,0010 = 0.

Les écarts à ce plan restent très faibles.

	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)
Ecarts	0,000	-0,012	0,009	0,006	0,015
	X(6)	X(7)	H(1)	H(4)	
Ecarts	-0,008	0,006	-0,002	-0,004	

La Fig. 3 représente la molécule statistique avec les ellipsoïdes de délocalisation propres à chaque atome.

Tableau 2. Coordonnées atomiques et valeurs des coefficients *B_i* et *B_{ij}* (× 10⁻⁴)

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_{iso}</i> (Å)	<i>β₁₁</i>	<i>β₂₂</i>	<i>β₃₃</i>	<i>β₁₂</i>	<i>β₁₃</i>	<i>β₂₃</i>
Carbone 1	0,0390 (13)	-0,1900 (14)	0,1555 (11)	9,2	653	562	563	183	912	175
Carbone 2	0,1788 (17)	-0,0696 (18)	0,2889 (15)	11,1	795	910	531	599	1016	424
Carbone 3	0,2490 (14)	0,1328 (22)								

L'examen de ces ellipsoïdes semble faire apparaître un désordre essentiellement dans le plan de la molécule.

On peut chiffrer le haut degré de ressemblance des molécules de β -fluoronaphtalène et de naphtalène par le coefficient d'homéomorphisme moléculaire proposé par Kitaigorodskii (1957, 1961) $\varepsilon_K = 0,98$.*

2. Arrangement moléculaire

La Fig. 4 permet de comparer les structures des deux composés projetées suivant l'axe b : les orientations relatives des molécules ne sont pas identiques. On voit, d'ores et déjà, que l'isomorphisme des deux structures est loin d'être parfait.

* Ce coefficient, valable pour les constituants d'une même série est donné par $\varepsilon_K = 1 - \Delta/\Gamma$, où Δ représente le volume minimum de non recouvrement des deux molécules à comparer et Γ leur volume de recouvrement maximum.

Dans le naphtalène, les distances les plus courtes se situent entre un hydrogène en α du cycle I₁[H(4)] et un

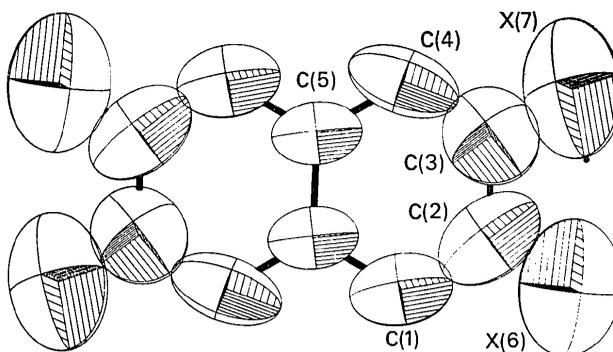


Fig. 3. Ellipsoïdes de délocalisation.

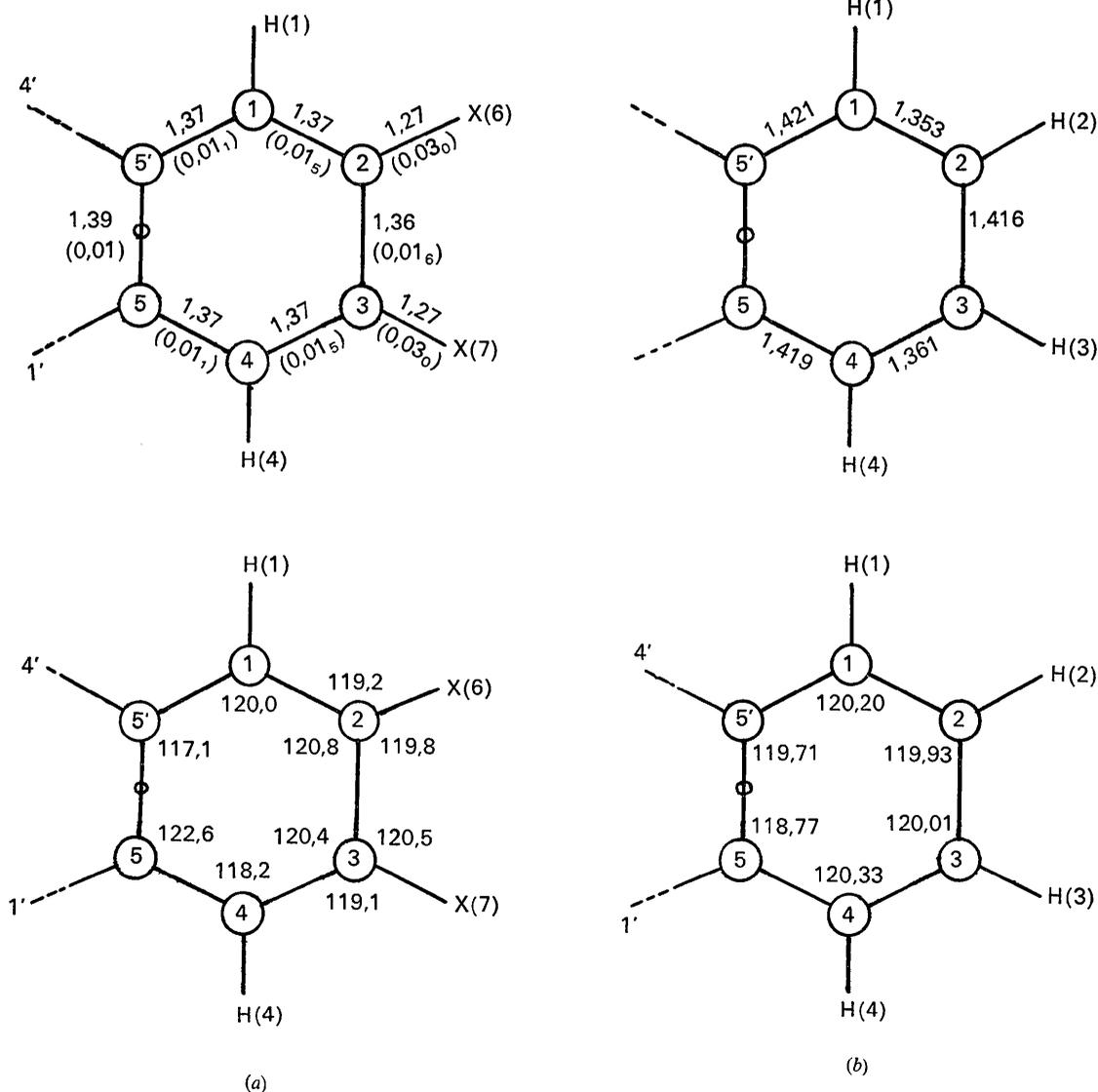


Fig. 2. Distances et angles atomiques. (a) β -Fluoronaphtalène. (b) Naphtalène (d'après Cruickshank, 1957).

hydrogène en β du cycle III [H(3)]. Par contre, dans les β fluoronaphtalène, les atomes les plus proches sont tous situés en β :

$$\begin{aligned} X(7)(I)-X(6)(III) &= 2,50 \text{ \AA} \\ X(7)(I)-X(6')(II) &= 2,52 \end{aligned}$$

Telles quelles, ces distances n'ont pas de signification physique réelle puisqu'elles correspondent à des atomes fictifs. En fait, chaque couple X-X est constitué de 3 types de distances intermoléculaires.

Si l'on suppose en première approximation qu'il n'y a pas de corrélations, on peut avoir:

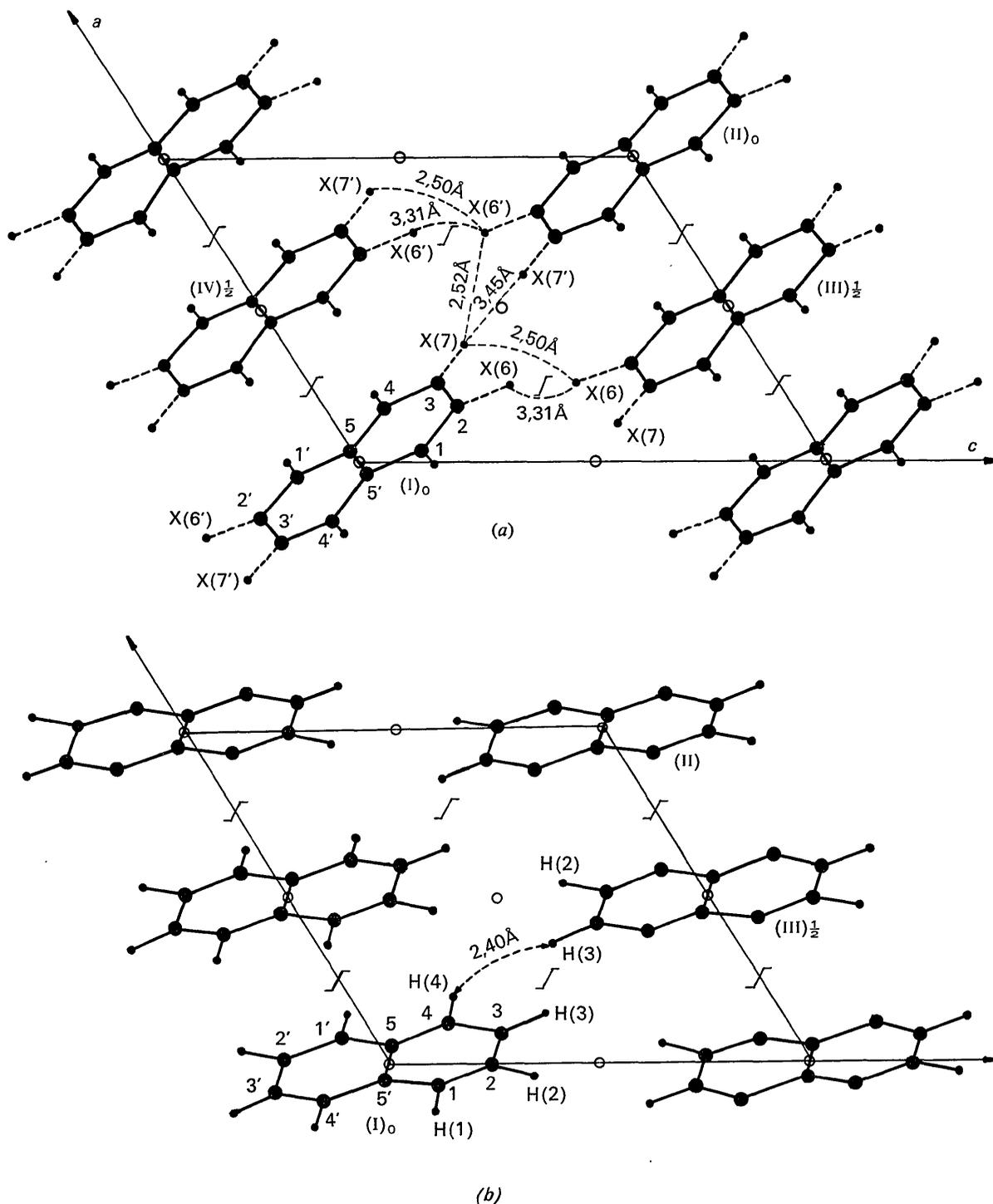


Fig. 4. (a) Structure du β -fluoronaphtalène, projection suivant l'axe b . (b) Structure du β -naphtalène, projection suivant l'axe b (d'après Cruickshank, 1957).

H-H avec une probabilité p de $(0,75)^2 \approx 0,56$

H-F avec une probabilité p de $2 \times 0,75 \times 0,25 \approx 0,38$

F-F avec une probabilité p de $(0,25)^2 \approx 0,06$.

Dans l'hypothèse où les atomes statistiques $\frac{3}{4}$ H et $\frac{1}{4}$ F sont portés sur la droite C-X, on peut calculer les distances H-H, H-F et F-F, composantes réelles des distances X-X les plus courtes:

$$\text{H-H} = 2,82 \text{ \AA} \quad (\sum r = 2,35 \text{ \AA})$$

$$\text{H-F} = 2,57 \quad (\sum r = 2,52)$$

$$\text{F-F} = 2,43 \quad (\sum r = 2,70).$$

Il apparaît que, pour la majorité des cas (94%), les distances ci-dessus sont supérieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes correspondants. Reste apparemment une possibilité de contacts: ceux de type F-F. Cependant, leur probabilité est très faible. De plus, il est possible qu'un tel vis-à-vis, lorsqu'il survient effectivement, provoque une distorsion locale que la nature statistique de la structure ne permet pas de mettre en évidence.

Le coefficient de compacité fait ressortir le caractère plus lâche de la structure du β -fluoronaphtalène ($k = 0,70$) par rapport à celle du naphtalène ($k = 0,73$).

Test expérimental de l'isomorphisme naphtalène- β -fluoronaphtalène

Le critère le plus probant de l'isomorphisme entre 2 composés réside dans leur possibilité de syncristallisation.

L'étude du diagramme de phase β -fluoronaphtalène/naphtalène a donc été entreprise.* Elle a été menée à bien grâce au concours de plusieurs méthodes d'analyse, en particulier la diffraction des rayons X et l'analyse thermique différentielle. On constate (Fig. 5) que la syncristallisation n'est pas totale puisqu'il apparaît un domaine de demixtion qui, à 25°C, s'étend de 52 à 88% en β -fluoronaphtalène. A la température de l'eutectique (58°C) la largeur de ce domaine est réduite à environ 5%.†

Naphtalène et β -fluoronaphtalène ne sont donc pas isomorphes au sens strict du terme. Malgré leur homé-

* Nous remercions Madame N. Chezeau pour sa participation à ce travail.

† Il ne peut s'agir ici d'un 'faux eutectique' (courbe de demixtion dont le sommet serait très proche du point de fusion minimum) car le profil des courbes de saturation Γ_A et Γ_B ne présente pas le caractère d'homothétie caractéristique des courbes de demixtion à point critique (Chanh, 1965).

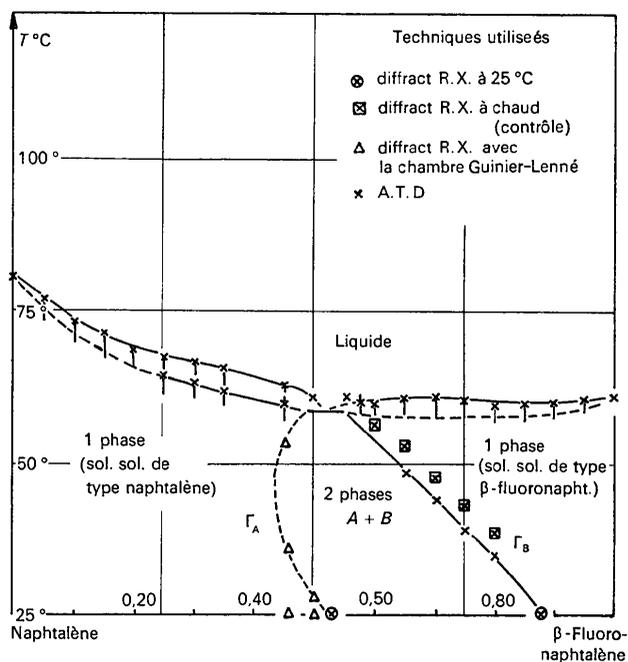


Fig. 5. Diagramme de phase β -fluoronaphtalène/naphtalène.

omorphisme et bien qu'ils cristallisent dans le même groupe de symétrie avec des mailles très proches, leurs structures diffèrent trop par l'arrangement moléculaire. Cet exemple illustre le fait que dans les cristaux moléculaires, on ne peut ramener la notion d'isomorphisme entre composés cristallographiquement isotypes à la seule similitude de conformation et d'encastrement volumiques des molécules comme le pensait Kitaigorodskii (1961). Ces conditions doivent être assorties d'une condition supplémentaire qui est la similitude des interactions moléculaires.

Références

- ANDRÉ, D., FOURME, R. & RENAUD, M. (1971). *Acta Cryst.* B27, 2371.
 BAUMGARTH, F., CHANH, N. B., GAY, R., LASCOMBE, J. & LE CALVE, N. (1969). *J. Chim. Phys.* 66, 5, 862.
 CHANH, N. B. (1965). Thèse de Doctorat, Bordeaux.
 CHANH, N. B., BOULLAUD, Y. & LENCREROT, P. (1970). *J. Chim. Phys.* 67, 1197, 1206.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1957). *Acta Cryst.* 10, 504.
 KITAIGORODSKII, A. I. (1957). *Sov. Phys. Crystallogr.* 2, 254.
 KITAIGORODSKII, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*, p. 230. New York: Consultants Bureau.