

voisine. Les molécules du type II ne se recouvrent pas et la distance chlore-oxygène est alors supérieure à 5 Å.

Liaisons de van der Waals

Elles s'établissent entre molécules d'une même chaîne, et entre molécules appartenant à des chaînes différentes. Dans ce cas, d'une part, elles renforceront les liaisons par 'dimères' entre chaînes dans la direction [010] et d'autre part, permettront les liaisons entre chaînes dans la direction [100]. Ces différentes liaisons sont représentées sur les Figs. 4 et 5.

Cet arrangement des molécules de *p*-chlorophénol montre dans la direction [100] un empilement irrégulier des molécules de type I; ces molécules sont distantes soit de 3,57 Å et se recouvrent en partie (molécules I et I') soit de 2,49 Å (molécules I' et I+a) (Fig. 7), ces dernières ne se recouvrent pratiquement plus mais la distance entre leurs deux chlores est de 4,16 Å (distance que l'on retrouve dans la forme métastable suivant la direction *a*). Les différentes molécules parallèles font avec la direction [100] un angle égal à 46°43'. L'étude de la forme métastable β met en évidence un empilement suivant [100] dû à la faible valeur du paramètre dans cette direction (Perrin & Michel, 1971). La comparaison de ces deux structures doit nous ap-

porter des éléments utiles pour l'étude du phénomène de polymorphisme des *p*-halogénophénols.

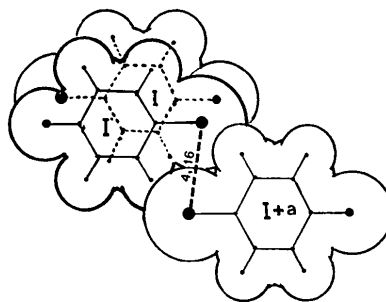


Fig. 7. Empilement des molécules de type I.

Références

- BABUSHKIN, A. A., BABUSHKINA, T. A., ORLOVA, E. A., SPERANTOVA, I. B. & SEMIN, G. K. (1969). *Russ. J. Phys. Chem.* **43**, 1122–1126.
 GILLIER-PANDRAUD, H. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6**, 1988–1995.
 PERRIN, M. & MICHEL, P. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **273**, 408–410.
 SCHERINGER, C., WEHRHAHN, O. J. & STACKELBERG, M. (1960). *Z. Elektrochem.* **64**, 381–386.
 WU, V. Y. (1968). *Z. Kristallogr.* **126**, 66–75.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 258

Polymorphisme du *p*-Chlorophénol. II. Structure Cristalline à Basse Température de la Forme Métastable (Forme β)

PAR M. PERRIN ET P. MICHEL

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université Claude Bernard (Lyon I),
43, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 12 juillet 1972, accepté le 20 octobre 1972)

The structure of the β modification of *p*-chlorophenol has been determined at -10°C by a three-dimensional X-ray analysis with photographic data and refined by the least-squares method on an IBM 360 computer. The crystals are monoclinic with unit-cell dimensions $a=4.14$, $b=12.85$, $c=23.20$ Å, $\beta=93^\circ$. The space group is $P2_1/c$ with 8 molecules in the unit cell. Although the hydrogen atom positions have not been determined, it is believed that they are tetramers with hydrogen bonds between their hydroxyl groups. The structure consists of piles of parallel tetramers.

Nous avons noté l'existence de la forme métastable β du *p*-chlorophénol (Perrin, 1968). Les aiguilles obtenues à partir d'un bain fondu en amorçant la cristallisation à basse température peuvent se transformer en forme α , soit spontanément, soit par contact avec un germe du cristal stable. Le point de fusion des cristaux β est égal à 34.3°C .

Données expérimentales

Les cristaux de la forme β sont des aiguilles transparentes de section inférieure à $0,1\text{ mm}^2$. Ces aiguilles

sont très hygroscopiques et ont été enfermées dans des tubes de Lindemann pour l'étude aux RX.

Les paramètres sont les suivants:

$$a = 4,14 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$b = 12,85 \pm 0,02$$

$$c = 23,20 \pm 0,03$$

$$\beta = 93^\circ \pm 0,5^\circ$$

Groupe spatial: $P2_1/c$

Densité calculée: $1,38\text{ g cm}^{-3}$ pour

$Z=8$ molécules dans la maille.

$$F(000) = 528$$

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope

Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont multipliés par 10⁶.

Table with 11 columns: Crystallographic symbol (CI(1) to C(16)), x, y, z, beta11, beta22, beta33, beta13, beta12, beta23. Values range from 0.438 to 1.208 for x, 0.191 to 0.277 for y, 0.115 to 0.285 for z, and 371 to 87 for beta values.

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

Large table with 16 columns labeled L, FO, FC, L, FO, FC, L, FO, FC, L, FO, FC, L, FO, FC, L, FO, FC, L, FO, FC. Contains observed and calculated structure factors for various reflections.

est égal à 0,18 pour l'ensemble des 698 réflexions indépendantes observées.

Nous avons alors utilisé un test du programme de Ahmed permettant d'éliminer les réflexions erronées pour lesquelles $|ΔF|/|F_o| > XFO$. La valeur de XFO a été prise égale à 0,45 (cette valeur est en général trois fois celle du coefficient de fiabilité). Les cycles d'affinement réalisés dans ces conditions ont été faits sur 600 réflexions indépendantes observées et le facteur de fiabilité était alors de 0,12. Les calculs ont été effectués sur ordinateur I.B.M. 360 du Centre de Calcul du C.N.R.S. à Orsay.

Le Tableau 1 donne les coordonnées finales des atomes ainsi que les paramètres B_{ij} correspondant aux différents terme. de l'expression:

$$\ln(T) = \beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{23}kl + \beta_{13}hl.$$

Le Tableau 2 donne les facteurs de structure observés et calculés.

Discussion

Conformation moléculaire

Les distances interatomiques et les angles de liaison sont donnés Fig. 1.

Les équations des plans moyens de chacune des deux molécules indépendantes ont été calculées par une méthode de moindres carrés dans le système d'axes ortho-normé $Oxyz'$ (Ox parallèle à **a**, Oy parallèle à **b**, Oz' parallèle à **C**). Les résultats sont les suivants:

$$x + 0,400y - 0,452z' = 3,19 \quad \text{molécule I}$$

$$x - 0,175y + 0,575z' = 7,73 \quad \text{molécule II.}$$

Le test de Student appliqué avec un seuil de fiabilité de 0,01 nous permet de conclure que les distances interatomiques C-C du cycle benzénique, ainsi que les distances C-O et C-Cl sont pour les deux molécules conformes à celles généralement trouvées dans la littérature.

Les écarts en Å des atomes au plan moyen de chacune des molécules sont donnés Fig. 2. Le test de Pearson en χ^2 permet de conclure à la planéité des cycles de chaque molécule.

Relations intermoléculaires

Les projections de la structure parallèlement à [100] et [010] sont représentées Figs. 3 et 4.

Les distances intermoléculaires les plus courtes sont données dans le Tableau 3.

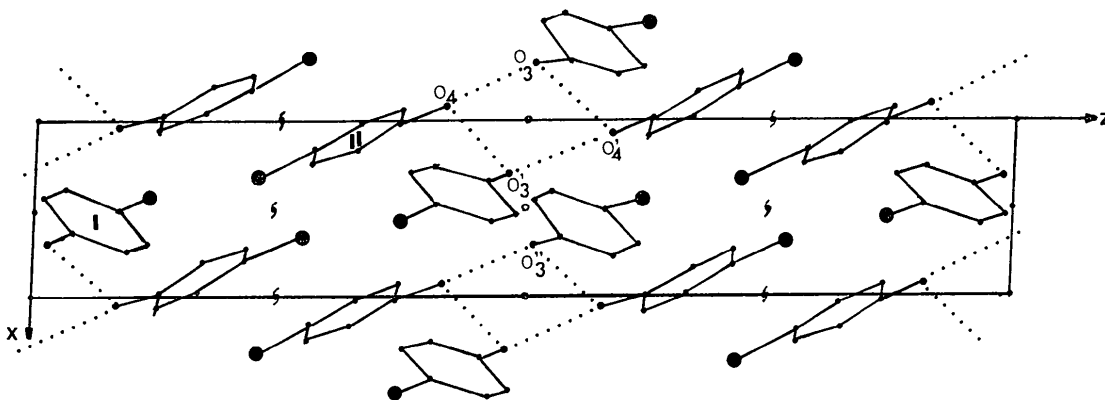


Fig. 4. Projection de la structure parallèlement à [010].

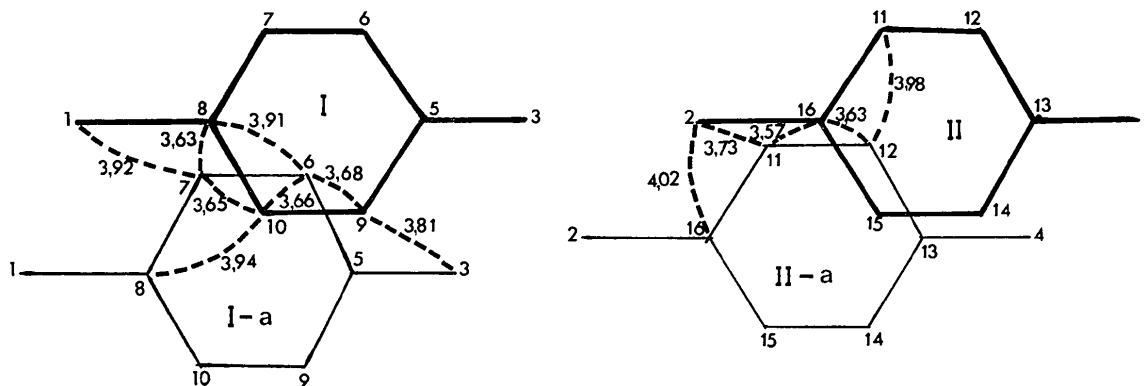


Fig. 5. Superposition des molécules.

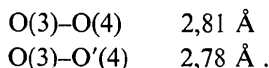
Tableau 3. Distances intermoléculaires les plus courtes

| | |
|---------------------------------|--------|
| O(3,I) O(4,II) | 2,81 Å |
| O(3,I'+a) O(4,II) | 2,78 |
| O(3,I') O(4,II) | 3,58 |
| O(3,I) O(3,I') | 3,20 |
| O(3,I) O(3,I'+a) | 3,91 |
| O(4,II) O(4,II') | 4,00 |
| O(3,I-a) C(9,I) | 3,81 |
| O(3,I) C(12,II) | 3,79 |
| O(3,I) C(13,II) | 3,67 |
| O(3,I'+a) C(13,II) | 3,84 |
| O(4,II) C(5,I) | 3,89 |
| O(4,II') C(5,I) | 3,59 |
| O(4,II') C(6,I) | 3,58 |
| O(4,II-a) C(15,II) | 3,65 |
| C(5,I-a) C(9,I) | 3,54 |
| C(5,I-a) C(10,I) | 3,82 |
| C(12,II) C(9,I) | 3,95 |
| C(12,II) C(9,I+a) | 3,66 |
| C(8,I) C(6,I-a) | 3,91 |
| Cl(2,II'+b) C(14,II') | 3,92 |
| Cl(1,I'+b) C(12,II) | 3,93 |
| Cl(1,I'+b) C(11,II) | 3,65 |
| C(9,I) C(6,I-a) | 3,68 |
| C(10,I) C(6,I-a) | 3,66 |
| Cl(1,I) C(7,I-a) | 3,92 |
| C(8,I) C(7,I-a) | 3,63 |
| C(10,I) C(7,I-a) | 3,65 |
| C(10,I) C(8,I-a) | 3,94 |
| C(11,II) C(16,II-a) | 3,57 |
| C(12,II) C(16,II-a) | 3,63 |
| C(12,II) C(11,II-a) | 3,98 |
| Cl(2,II'') C(6,I) | 3,81 |
| Cl(2,II'') C(7,I) | 3,89 |
| Cl(1,I'+b) C(9,I) | 3,95 |
| Cl(1,I'+b) C(10,I) | 3,75 |
| C(10,I) C(10,I') | 3,70 |

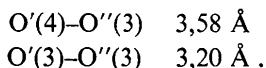
Les liaisons intermoléculaires sont d'une part des liaisons hydrogène, d'autre part, des liaisons entre molécules superposées, enfin des liaisons de van der Waals.

Liaisons hydrogène

La projection suivant [100] met en évidence les liaisons les plus courtes entre molécules formant un tétramère. Ces liaisons sont des liaisons hydrogène:



Entre un tétramère et le suivant déduit par translation **a** (Fig. 4), les liaisons sont plus longues que des liaisons hydrogène:



On ne peut donc pas parler de l'existence de chaînes suivant la direction **a** alors que la forme stable de ce même composé est formée de chaînes de molécules liées par liaisons H suivant l'axe **c** (Wu, 1968; Perrin & Michel, 1973).

Liaisons entre molécules superposées

Les molécules parallèles se déduisant par la translation **a** présentent une équidistance de 3,54 Å pour

la molécule I, et 3,57 Å pour la molécule II. Ces molécules font avec le plan (100) des angles respectivement égaux à 31° et 149°. Nous avons représenté sur la Fig. 5 la projection de deux molécules se déduisant par la période $|a|$ sur le plan moyen de l'une d'elles: pour les deux types de molécules indépendantes, nous constatons un recouvrement assez faible. Suivant la direction [100], nous voyons finalement apparaître une 'pile de tétramères' qui correspond à la croissance du cristal en aiguille allongée suivant l'axe **a**.

Liaisons de van der Waals

Les 'piles' de tétramères, décrites ci-dessus sont liées les unes aux autres par des liaisons dont la longueur est inférieure à 4 Å; la Fig. 3 montre que les liaisons se forment entre le chlore d'une molécule et les carbones du cycle benzénique de l'autre [le chlore Cl(1) de la molécule I est ainsi lié aux carbones C(11) et C(12) de la molécule II; le chlore Cl(2) de la molécule II est lié aux carbones C(6) et C(7) de la molécule I]. Il apparaît alors que les différentes 'piles' sont disposées suivant un réseau presque hexagonal ce qui explique d'ailleurs le faciès du cristal.

Morphologie du cristal

Le cristal de la variété β du *p*-chlorophénol a la forme d'une aiguille allongée suivant la direction **a**. Des mesures goniométriques ont montré l'existence de 6 faces parallèles à cette direction. L'indexation de ces faces est la suivante: {001} et {00 $\bar{1}$ }, {011} et {0 $\bar{1}\bar{1}$ }, {0 $\bar{1}$ 1} et {01 $\bar{1}$ }. Les normales aux faces {011} et {0 $\bar{1}$ 1} font un angle de 61°01' avec la normale à la face {001} tandis qu'entre les normales aux faces {0 $\bar{1}\bar{1}$ } et {01 $\bar{1}$ } l'angle est de 58°. Les mêmes angles, calculés à partir des données cristallographiques, ont pour valeur respectivement 60°59' et 58°02'.

La faible périodicité de la structure dans la direction [100] correspond aux liaisons les plus fortes et explique de suite la croissance du cristal en aiguille.

Les 'piles de tétramères' dont les centres se projettent en (0,0) et ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) sur le plan *Oyz* sont liées entre elles par des liaisons assez fortes qui peuvent être sché-

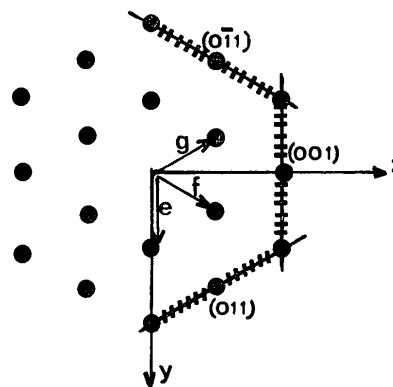


Fig. 6. Liaisons et morphologie.

matées en e , f et g sur la Fig. 6. Lorsque la liaison e manifeste, liant les 'piles' suivant \vec{Oy} , la face $\{001\}$ se développe. De la même façon les liaisons f et g entraînent respectivement la croissance des faces $\{0\bar{1}1\}$ et $\{011\}$ les trois liaisons étant de force comparable, il en est de même pour le développement des faces du cristal.

La comparaison de cette structure avec celle de la forme α montre qu'elles sont très différentes: on ne voit pas apparaître un mouvement simple des molécules pouvant expliquer la formation de la forme stable (α) à partir de la forme métastable (β). Par contre, l'arrangement des molécules de la forme β décrite ci-dessus et celui du p -crésol $C_6H_5OCH_3$ (Bois, 1966, 1970) sont identiques; cet arrangement du p -crésol, qui semble correspondre à une forme stable, nous suggère que l'empilement des atomes de chlore distants l'un de l'autre de 4,14 Å est une des causes de l'instabilité du

p -chlorophénol β . Cette instabilité ne semble pas exister lorsque l'on superpose des groupes CH_3 dans une structure identique (cas du p -crésol).

La forme stable (α) du p -chlorophénol ne laisse pas apparaître de superposition de chlores; au contraire les molécules liées par centre de symétrie montrent un voisinage chlore-oxygène. L'étude du polymorphisme de ces composés est poursuivie au moyen d'autres méthodes afin d'établir si, comme le pensent certains auteurs, les défauts jouent un rôle important dans cette transformation polymorphique.

Références

- BOIS, C. (1966). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 4016-4021.
 BOIS, C. (1970). *Acta Cryst.* B26, 2086-2092.
 PERRIN, M. (1968). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 267, 1225-1226.
 PERRIN, M. & MICHEL, P. (1973). *Acta Cryst.* B29, 253-258.
 WU, V. Y. (1968). *Z. Kristallogr.* 126, 66-75.

Acta Cryst. (1973). B29, 263

Structure Cristalline et Moléculaire du Diphényl-2,2 Sila-2 Indane

PAR J. P. VIDAL ET J. FALGUEIRETTES

Laboratoire de Minéralogie Cristallographie, Université Montpellier II,
 Place Eugène Bataillon, 34060-Montpellier Cedex, France

(Reçu le 19 septembre 1972, accepté le 9 octobre 1972)

The crystal structure of 2,2-diphenyl-2-silaindane, $C_{20}H_{18}Si$, has been determined from single-crystal X-ray intensity data collected with an automated diffractometer using $Cu K\alpha$ radiation. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with cell dimensions $a = 8.379$, $b = 24.542$, $c = 7.938$ Å and $\beta = 98.00^\circ$. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares calculations, including anisotropic thermal parameters. The final R value is 0.037 for 1354 reflexions.

La synthèse et l'étude chimique du diphényl-2,2 sila-2 indane ont été effectuées dans le laboratoire de M le Professeur Corriu.

L'étude cristallographique de ce composé a été entreprise en vue de déterminer la conformation précise de la molécule et la stéréochimie du silicium. Cette étude rentre dans le cadre de la détermination des structures d'un ensemble de composés organo-siliciés cycliques.

Partie expérimentale

Le diphényl-2,2 sila-2 indane est purifié par recristallisation lente dans l'hexane. Les cristaux sont essentiellement prismatiques et allongés suivant c . Le cristal utilisé était un parallélépipède ayant pour dimensions: 0,53 mm (parallèlement à c), 0,12 mm (a^*) et 0,16 mm (b).

Les valeurs des paramètres ont été précisées par affinement des moindres carrés, en utilisant les angles de diffraction de 63 réflexions mesurés avec précision

sur le diffractomètre automatique Enraf-Nonius du laboratoire.

Données cristallographiques

$$\begin{array}{ll} a = 8,379 \pm 0,004 \text{ \AA} & \beta = 98,00 \pm 0,05^\circ \\ b = 24,542 \pm 0,006 & V = 1613 \text{ \AA}^3 \\ c = 7,938 \pm 0,004 & Z = 4 \end{array}$$

Coefficient linéaire d'absorption pour le rayonnement $Cu K\alpha$,
 $\mu_l = 11,56 \text{ cm}^{-1}$.

Groupe spatial $P2_1/c$ (d'après les extinctions systématiques).

Densité mesurée $1,18 \pm 0,02 \text{ g cm}^{-3}$.

Densité calculée 1,17.

Enregistrement des intensités

Le cristal utilisé était monté suivant c . 2709 réflexions indépendantes ($\sin \theta/\lambda < 0,6$) ont été mesurées à l'aide du diffractomètre automatique Enraf-Nonius.