

Several cycles of refinement converged and gave a final disagreement index of $R=0.056$ where $R = \frac{\sum_m |V - \sum_c I_c - \sum_o I_o|}{\sum_m |V|}$. The same atomic scattering factors with the same anomalous dispersion corrections, as for the single-crystal refinement, were used. A list of the final observed and calculated structure factors for this refinement are given in Table 1. Reflections that overlap in the powder pattern are enclosed in brackets in this table. The original observed intensity of the given peak may be calculated from the expression

$$I_o = \sum_i M \cdot L_p \cdot F_o(hkl)^2$$

where $F_o(hkl)$ is the observed structure factor, and the summation is over the i reflections contained in the peak (indicated by the brackets). The observed structure factors for overlapping reflections are defined by:

$$F_o = \left(\frac{I_c(hkl)}{\sum_i I_c} \cdot I_o \right)^{1/2}$$

Discussion

The final position and thermal parameters for all refinements are given in Table 2. Some significant distances from the anisotropic single-crystal refinement are: Pt-Cl=2.323 (1) Å, Cl-Cl=3.285 (2) Å (in the same octahedron), 3.610 (2) Å (in adjacent octahedra), and K-Cl=3.449 (1) Å. The longer Cl-Cl distance (3.61 Å) and the Pt-Cl distance (2.32 Å) correspond closely with the sums of the 'crystal radii' (Cl-Cl=3.62; Pt-Cl=2.36). The K-Cl distance of 3.45 Å is larger than the sum of the 'crystal radii' (3.14 Å), and is in qualitative accord with the larger temperature parameter for the K atom, and with the anisotropic character of the Cl temperature parameter.

It will be noted in Table 2 that the position parameters found by both methods agree within one standard deviation. The temperature parameters are in relative agreement, although the isotropic powder values are consistently higher than the isotropic or anisotropic single crystal values. It is concluded that the powder method when applied to crystalline systems with a small number of variable parameters can yield refined parameters comparable in reliability to those from the single crystal method.

References

- BOND, W. O. (1959). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. II, pp. 302-3. Birmingham: Kynoch Press.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-9.
- CULBERTSON, J. L. & WEBER, M. K. (1938). *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 2695-7.
- EWING, F. J. & PAULING, L. (1928). *Z. Kristallogr.* **68**, 223-30.
- FREDERIKSE, W. A. & VERWEEL, H. J. (1928). *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **47**, 904-8.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737-52.
- IBERS, J. A. (1962). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. III, pp. 201-9. Birmingham: Kynoch Press.
- LEVY, H. A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 679.
- ROOF, R. B. JR (1971). Lattice Constant Refinement Program, *LACREF*. LASL Report, Los Alamos Scientific Laboratory.
- STEMPLE, N. (1971). Crystallographic Program Package, T. C. U. Chem. Dept.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination, A Practical Guide*, pp. 454-8. New York: Macmillan.
- SWANSON, H. E., GILFRICH, N. T. & UGRINICH, G. M. (1955). *NBS Circular 539*, Vol. 5, 40.
- WYCKOFF, R. W. G. (1965). *Crystal Structures*, Vol. 3, pp. 339-40. New York: Interscience.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1372

Structure du Diméthyl-2,6 Phénol

PAR D. ANTONA, F. LONGCHAMBON, M. T. VANDENBORRE ET P. BECKER

Laboratoire de Recherches de Chimie Systématique, Université de Paris VI, 4 Place Jussieu, Paris 5e, France

(Reçu le 14 février 1973, accepté le 8 mars 1973)

The crystal structure of 2,6-dimethylphenol, initially determined at room temperature, has been reinvestigated at -150° using three-dimensional single-crystal X-ray data. The molecules, linked by hydrogen bonds, form infinite chains within the crystal. All hydrogen atoms were located. Systematic deformations of the benzene ring, similar to those of analogous compounds, have been observed.

Introduction

La détermination de la structure du diméthyl (DM)-2,6 phénol se rattache à l'étude structurale des dérivés du

phénol poursuivie au laboratoire (Bois 1970, 1972; Neuman & Gillier-Pandraud, 1973). Nous avons en premier lieu utilisé comme base les données de diffraction enregistrées à température ambiante. Il est

apparu que les phénomènes d'agitation thermique, importants pour ce composé à point de fusion relativement bas (49°C) interdisaient l'obtention d'une précision suffisante sur les positions atomiques. La détermination de cette structure a donc été reprise à -150°C en utilisant un goniomètre de Weissenberg équipé d'un dispositif Renaud & Fourme (1967).

Etude expérimentale

Le DM-2,6 phénol cristallise sous la forme d'aiguilles fines et transparentes par évaporation lente d'une solution dans l'éther de pétrole. Ces cristaux se subliment lentement, aussi est-il nécessaire de les conserver dans des capillaires en verre de Lindemann. De plus, au cours des enregistrements des diagrammes de diffraction à -150°C, nous avons constaté que les cristaux se modifient en se recouvrant de poudre blanche et avons confirmé par diagrammes de poudre l'existence de deux phases distinctes. L'hydratation étant exclue, nous avons attribué cette transformation à une allotropie dont il ne nous a pas été possible de déterminer la température de transition en raison de la lenteur du phénomène. Ceci nous a imposé de

changer de cristal après l'enregistrement de chaque diagramme de Weissenberg.

Les paramètres de la maille monoclinique sont les suivants:

| | +25°C | -150°C |
|----------|----------------|---------------|
| <i>a</i> | 10,16 ± 0,03 Å | 9,95 ± 0,05 Å |
| <i>b</i> | 4,49 ± 0,02 | 4,47 ± 0,05 |
| <i>c</i> | 15,53 ± 0,03 | 15,28 ± 0,05 |
| β | 92° 2 ± 0° 5 | 92° 3 ± 0° 5 |

Le groupe spatial $P2_1/c$ est déterminé sans ambiguïté.

La densité expérimentale, mesurée à température ambiante par flottaison dans une solution aqueuse de KBr de concentration variable, est de 1,13. Elle est en accord avec une densité théorique de 1,14 calculée dans l'hypothèse de 4 molécules par maille.

Les intensités des faisceaux diffractés ont été mesurées au moyen d'un microdensitomètre intégrateur 'Flying Spot' puis corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Pour les données de diffraction à température ambiante, la remise à l'échelle absolue a été effectuée par la méthode de Wilson.

Tableau 1. *Coordonnées réduites des atomes à -150°C et coefficients d'agitation thermique isotropes à -150°C et 25°C*

L'écart type est mentionné entre parenthèses.

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | B_{iso} -150°C | B_{iso} 25°C |
|-------|------------|------------|------------|---------------------|-------------------|
| C(1) | 0,1887 (4) | 0,4925 (9) | 0,3042 (2) | 0,3 (1) | 2,30 (15) |
| C(2) | 0,1943 (4) | 0,584 (1) | 0,3903 (3) | 0,5 (1) | 2,8 (2) |
| C(3) | 0,2999 (4) | 0,478 (1) | 0,4427 (3) | 0,8 (1) | 4,1 (3) |
| C(4) | 0,3964 (4) | 0,287 (1) | 0,4097 (3) | 1,1 (1) | 4,4 (3) |
| C(5) | 0,3890 (4) | 0,201 (1) | 0,3237 (3) | 1,1 (1) | 4,6 (3) |
| C(6) | 0,2861 (4) | 0,305 (1) | 0,2693 (3) | 0,5 (1) | 2,9 (2) |
| C(7) | 0,0890 (5) | 0,784 (1) | 0,4273 (3) | 0,9 (1) | 3,6 (2) |
| C(8) | 0,2784 (4) | 0,215 (1) | 0,1756 (3) | 1,0 (1) | 4,9 (3) |
| O | 0,0854 (3) | 0,5771 (7) | 0,2482 (2) | -0,16 (10) | 1,90 (15) |
| H(1) | 0,045 (6) | 0,760 (13) | 0,270 (4) | | |
| H(2) | 0,008 (5) | 0,70 (1) | 0,429 (3) | | |
| H(3) | 0,089 (4) | 0,972 (12) | 0,402 (3) | | |
| H(4) | 0,099 (5) | 0,83 (1) | 0,494 (3) | | |
| H(5) | 0,308 (5) | 0,56 (1) | 0,509 (3) | | |
| H(6) | 0,470 (5) | 0,24 (1) | 0,451 (3) | | |
| H(7) | 0,465 (5) | 0,08 (1) | 0,296 (3) | | |
| H(8) | 0,364 (5) | 0,12 (1) | 0,160 (3) | | |
| H(9) | 0,256 (5) | 0,38 (1) | 0,139 (3) | | |
| H(10) | 0,210 (5) | 0,07 (1) | 0,163 (3) | | |

Tableau 2. *Coefficients d'agitation thermique anisotrope à -150°C ($\times 10^4$)*

L'écart type est mentionné entre parenthèses.

| | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| C(1) | 25 (3) | 54 (18) | 12 (1) | -12 (5) | -7 (2) | 10 (3) |
| C(2) | 37 (3) | 75 (18) | 13 (1) | -21 (5) | 1,5 (1,6) | 7 (3) |
| C(3) | 45 (3) | 176 (20) | 16 (1) | -33 (6) | -8 (2) | 17 (4) |
| C(4) | 37 (3) | 182 (21) | 25 (2) | -11 (6) | -9 (2) | 18 (4) |
| C(5) | 32 (3) | 162 (21) | 25 (2) | 10 (6) | 0,2 (1,8) | 6 (4) |
| C(6) | 28 (3) | 91 (18) | 17 (1) | -15 (5) | 1,0 (1,6) | -2 (4) |
| C(7) | 54 (4) | 120 (21) | 15 (1) | -9 (6) | 3 (2) | -10 (4) |
| C(8) | 38 (3) | 196 (23) | 19 (1) | 12 (6) | 5 (2) | -11 (4) |
| O | 20 (2) | 18 (16) | 10 (1) | 13 (4) | -5 (1) | -3 (3) |

Détermination de la structure

La structure du DM-2,6 phénol a été déterminée par la méthode d'addition symbolique. Les 190 facteurs de structure normalisés les plus forts ont été introduits

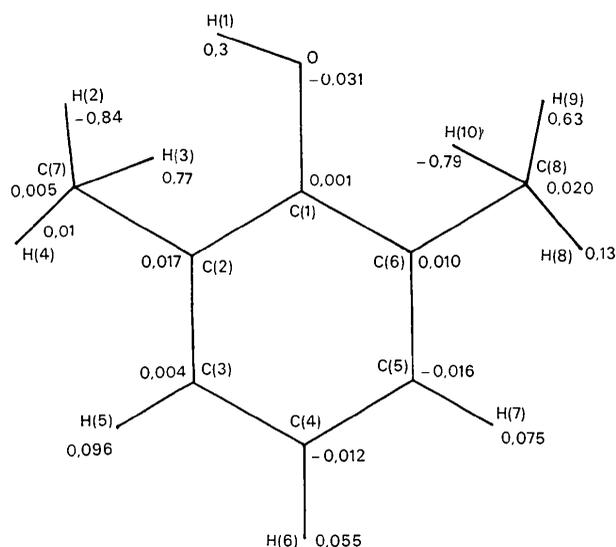


Fig. 1. Distances en Å des atomes au plan moléculaire moyen.

dans l'exploitation d'un ensemble de programmes écrits pour l'ordinateur IBM 1130 du laboratoire et prévus pour les cas des structures centrosymétriques (Becker, Brusset & Gillier-Pandraud, 1972). Tout au long du déroulement de la recherche des signes, les programmes explicitent les relations entre symboles en les affectant d'une probabilité de réalisation (Taga & Osaki, 1971) calculée dans les circonstances les plus défavorables. 183 réflexions ont ainsi pu être affectées d'un signe. Une série de Fourier, construite sur les 183 facteurs de structure normalisés correspondants, a fait apparaître la molécule de l'unité asymétrique ainsi qu'un pic parasite qui a disparu au cours des calculs ultérieurs faisant intervenir l'ensemble des facteurs de structure.

Affinement de la structure

Une première série de cycles d'affinement par moindres carrés suivant une adaptation du programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) à l'ordinateur IBM 360/75, a été basée sur les données de diffraction enregistrées à température ambiante. Les paramètres variables étaient constitués par les coordonnées et les coefficients d'agitation thermique des atomes de carbone et d'oxygène, les coefficients de remise à l'échelle absolue des facteurs de structure. La valeur de R n'a pas pu être abaissée au-dessous de 0,17.

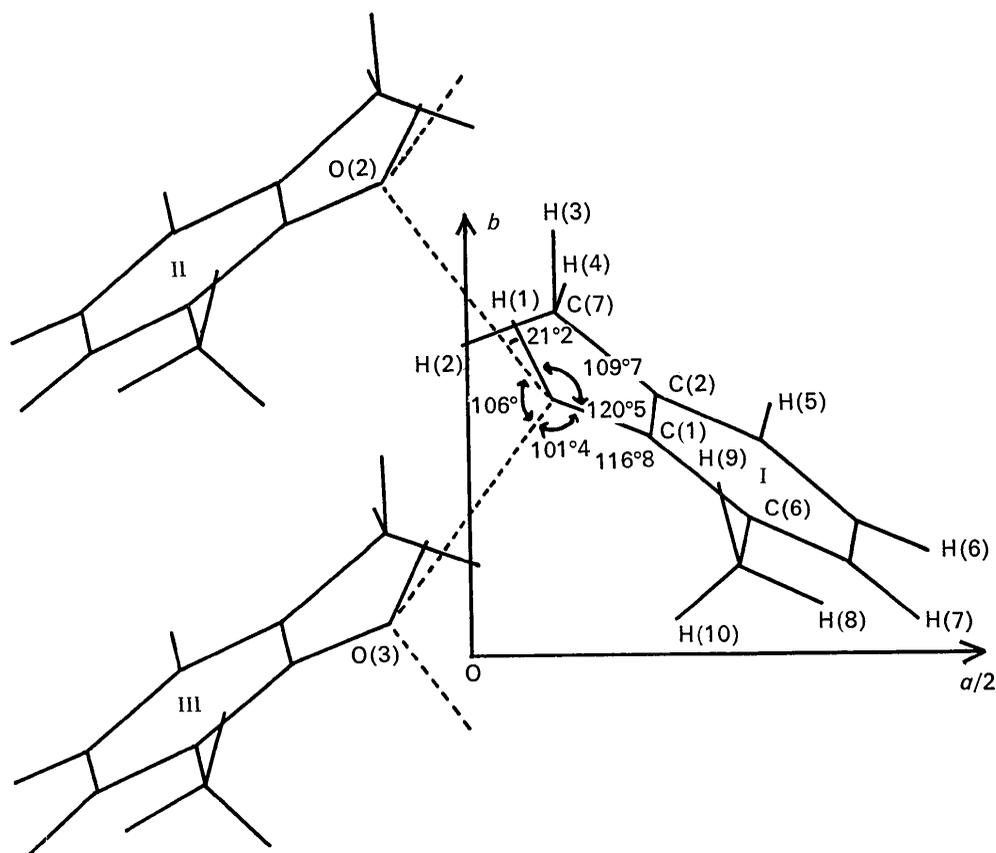


Fig. 2. Projection de la structure parallèlement à c .

Une deuxième série de cycles d'affinement a été basée sur les données enregistrées à -150°C en adoptant pour les atomes les coordonnées précédemment obtenues. Quelques cycles effectués dans l'hypothèse d'une agitation thermique isotrope des atomes ont été suivis d'un calcul d'une série différence tridimensionnelle qui a permis la localisation des atomes d'hydrogène. L'affinement a été poursuivi après correction d'extinction secondaire des facteurs de structure les plus élevés et pondération des facteurs de structure en fonction de leur écart-type. Les paramètres variables étaient constitués par les coordonnées atomiques, atomes d'hydrogène compris, les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène, les coefficients de remise à l'échelle absolue des facteurs de structure. La valeur R s'est stabilisée à 0,11.

Description de la structure

Le Tableau 1 groupe les coordonnées atomiques données par le dernier cycle d'affinement (-150°C) et les coefficients d'agitation thermique isotrope pour -150°C et la température ambiante. Le Tableau 2 rassemble les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène pour -150°C .

On remarque que les atomes de carbone C(3), C(4), C(5) du cycle benzénique sont plus agités que les atomes C(1), C(2), C(6). Ceci peut être attribué au fait que ces derniers atomes sont alourdis par les groupements CH_3 ou OH dont ils sont porteurs alors que C(3), C(4), C(5) ne sont liés qu'à des atomes d'hydrogène. De plus, la mobilité de l'atome C(1) est entravée par les liaisons intermoléculaires auxquelles participe l'atome d'oxygène qui s'y rattache.

Planéité

Le plan moyen des atomes de carbone et d'oxygène d'une molécule a été calculé par la méthode des moindres carrés dans un repère orthonormé tel que OY et OZ soient respectivement parallèles à \mathbf{b} et \mathbf{c} , et OX soit perpendiculaire au plan (OY, OZ). L'équation est la suivante:

$$X + 1,476Y - 0,483Z = 2,908.$$

La distance de chacun des atomes à ce plan moyen est donnée par la Fig. 1. La moyenne de ces distances, égale à $0,013 \text{ \AA}$, est du même ordre de grandeur que la moyenne des écarts-types sur les positions atomiques ($0,015 \text{ \AA}$).

On peut donc conclure que la molécule de DM-2,6 phénol est plane. Toutefois la distance légèrement plus grande de l'oxygène à ce plan ($0,03 \text{ \AA}$) pourrait correspondre à une faible diminution de la conjugaison entre cet atome et le cycle benzénique.

L'inclinaison du plan moléculaire sur les trois plans du repère orthonormé XOY , XOZ et YOZ est respectivement de $76^{\circ}1$, $36^{\circ}9$ et $57^{\circ}2$. Par rapport aux

résultats obtenus pour la température ambiante, seule est à signaler une augmentation de $2^{\circ}3$ du premier angle.

Il est intéressant d'analyser la disposition des atomes d'hydrogène des groupements méthyl par rapport au plan de la molécule (Fig. 2). Les atomes d'hydrogène H(2) et H(3), dirigés vers l'atome d'oxygène se situent de part et d'autre du plan moléculaire à une distance de $0,8 \text{ \AA}$ de manière à encadrer cet atome, tandis que l'atome H(4) est dans le plan moléculaire. De même, pour l'autre groupement méthyl, les atomes d'hydrogène H(9) et H(10) encadrent l'atome d'oxygène et se situent de part et d'autre du plan moléculaire à $0,6$ et $0,8 \text{ \AA}$. L'atome H(8) ne se trouve qu'à $0,1 \text{ \AA}$ de ce plan.

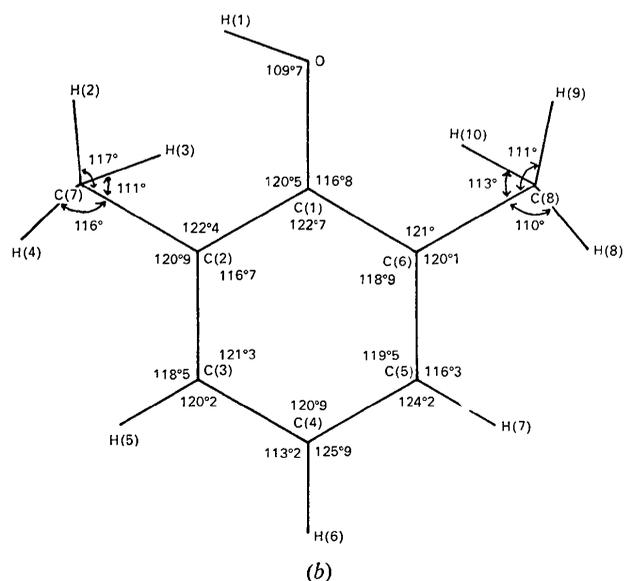
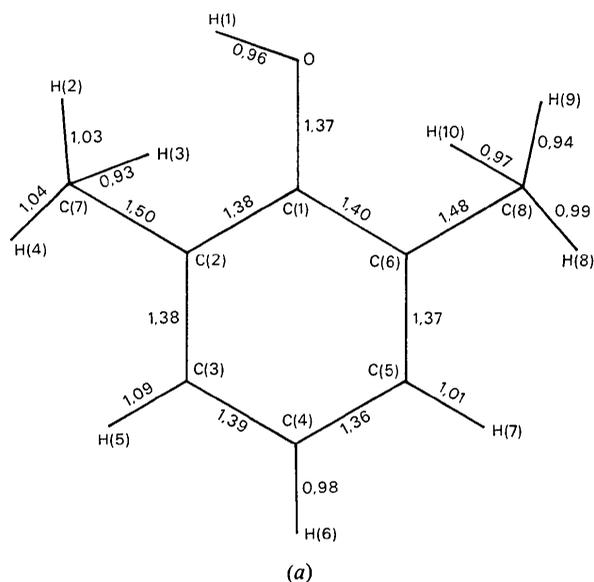


Fig. 3. (a) Distances interatomiques en Å. (b) Angles intramoléculaires.

Cette disposition des groupements méthyl correspond à la meilleure accommodation des nombreux atomes situés dans cette même partie de molécule.

La distance entre les plans de 2 molécules se déduisant l'une de l'autre par la translation \mathbf{b} est de 3,55 Å c'est-à-dire à peine supérieure à 3,4 Å, distance entre 2 couches d'atomes dans le graphite.

Distances et angles intramoléculaires

Les Figs. 3(a) et (b) présentent les distances interatomiques et angles de valence dans une même molécule.

Dans la limite de l'erreur ($\sigma=0,02$ Å) les valeurs obtenues pour les liaisons C-C du noyau benzénique coïncident avec la valeur théorique de 1,39 Å.

Les deux distances entre un atome de C du cycle et un atome de C de groupement méthyl, plus courtes que la valeur théorique de 1,54 Å, laissent présumer l'hyperconjugaison de ce groupement avec le cycle benzénique. Les liaisons C-H sont en accord avec la valeur théorique de 1 Å, l'écart type sur ces liaisons étant de 0,1 Å.

Des déformations angulaires, analogues à celles que l'on rencontre avec d'autres dérivés de substitution du noyau benzénique, ont pu être observées [Fig. 3(b)]. L'angle intérieur au cycle ayant pour sommet l'atome de C porteur du groupement hydroxyle est supérieur à 120° et les angles qui correspondent à des atomes de C porteurs des groupements méthyl sont inférieurs à 120°. Par ailleurs, l'angle C(2)-C(1)-O est très nettement supérieur à l'angle C(6)-C(1)-O; ceci est à rapprocher du cas de nombreux dérivés hydroxylés du noyau benzénique: l'atome d'hydrogène se situe par rapport à la liaison C-O du même côté que l'angle dont la valeur est la plus élevée.

La somme des angles intérieurs au noyau benzénique est égale à sa valeur théorique de 720°. De même, autour de chaque atome de carbone du cycle, la somme des trois angles est de 360°.

Liaisons hydrogène

Considérons la projection partielle de la structure suivant l'axe c présentée par la Fig. 2. Les molécules

I et II se déduisent l'une de l'autre par action de l'axe binaire hélicoïdal d'équations ($x=0, z=c/4$) avec une translation de $+b/2$. Il en est de même pour les molécules I et III la translation étant de $-b/2$.

La distance O(I)-O(II) trouvée égale à 2,80 Å est caractéristique d'une liaison hydrogène longue. C'est l'hydrogène du groupement hydroxyle de la molécule I qui intervient dans la liaison hydrogène O(I)-O(II). Cet atome d'hydrogène ne se situe pas sur la direction qui joint les deux atomes d'oxygène O(I) et O(II), bien qu'il reste au voisinage de celle-ci [angle H(1)-O(I)-O(II)=21°]. Ce même atome d'hydrogène s'écarte légèrement du plan de la molécule à laquelle il se rattache par liaison de covalence (distance au plan = 0,3 Å; angle de la liaison OH avec le plan de la molécule 19°). L'angle C(1)-O-H(1) est de 110°. Les atomes O(II) et O(III), situés de part et d'autre du plan de la molécule I, s'en éloignent de 0,81 et 1,76 Å. Cet ensemble de faits laisse supposer que l'état d'hybridation sp^2 de l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle n'est qu'approximatif.

Dans un monocristal de DM-2,6 phénol, les molécules se déduisant les unes des autres par action d'axe binaire hélicoïdal sont associées par ponts hydrogène et constituent ainsi des chaînes parallèles à l'axe b . Entre les différentes chaînes n'existent que des interactions de van der Waals. La direction d'allongement des cristaux correspond à la direction de plus grande cohésion, donc à celle des chaînes moléculaires.

Références

- BECKER, P., BRUSSET, H. & GILLIER-PANDRAUD, H. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **274**, 1043-1046.
 BOIS, C. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 2086-2092.
 BOIS, C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 25-31.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 NEUMAN, A. & GILLIER-PANDRAUD, H. *Acta Cryst.* **B29**, 1017-1023.
 RENAUD, M. & FOURME, R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 695-698.
 TAGA, T. & OSAKI, K. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1099-1101.