

Structure Cristalline et Configuration Absolue du (–)-Naphthyl-2 Fluoro-2 Sila-2 Tétrahydro-1,2,3,4 Naphtalène

PAR J. P. VIDAL ET J. FALGUEIRETTES

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

(Reçu le 14 juin 1973, accepté le 3 juillet 1973)

The crystal and molecular structure of (–)-2-naphthyl-2-fluoro-2-sila-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene ($C_{19}H_{17}SiF$) 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 $P2_1$ with cell dimensions $a=11.237$, $b=6.940$, $c=9.941$ Å and $\beta=104.12^\circ$. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares calculations, including anisotropic thermal parameters. The final R value is 0.042 for 1356 reflexions.

La synthèse et l'étude chimique du (–)-naphthyl-2 fluoro-2 sila-2 tétrahydro 1, 2, 3, 4 naphthalène 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 configuration de la molécule et la stéréochimie du silicium. Cette recherche prolonge l'étude de la conformation de l'atome de Si dans un groupe d'organo-silanes cycliques.

Partie expérimentale

Les cristaux du naphthyl-2 fluoro-2 sila-2 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphthalène ont été purifiés par recristallisation dans l'hexane anhydre. Les cristaux sont incolores, prismatiques, allongés suivant **b**. Le cristal utilisé était monté suivant **b** et avait un volume de 0,010 mm³. Les paramètres de la maille élémentaire ont été précisés par affinement des moindres carrés en utilisant les angles de Bragg de 32 réflexions mesurés avec précision sur le diffractomètre automatique Enraf-Nonius du laboratoire.

Données cristallographiques

$$\begin{array}{ll} a = 11,237 \pm 0,006 \text{ \AA} & \beta = 104,12 \pm 0,05^\circ \\ b = 6,940 \pm 0,004 & V = 752 \text{ \AA}^3 \\ c = 9,941 \pm 0,005 & Z = 2 \end{array}$$

Coefficient linéaire d'absorption $\mu_1 = 13,74 \text{ cm}^{-1}$ ($Cu K\alpha$); groupe spatial $P2_1$; $D_m = 1,29 \pm 0,02$; $D_c = 1,28$.

Enregistrement des intensités

Les intensités de 1356 réflexions indépendantes ($\sin \theta/\lambda < 0,6$) ont été enregistrées au moyen du diffractomètre automatique Enraf-Nonius en utilisant la méthode de balayage $\theta/2\theta$ et la radiation $Cu K\alpha$. La mesure périodique de quatre réflexions de référence a montré une stabilité de 3% de l'intensité diffractée au cours du temps; aucune correction n'a été apportée. Pour déterminer la configuration absolue, 135 paires de Bijvoet appartenant aux octants $h\bar{k}l$, hkl , $h\bar{k}\bar{l}$, et hkl ont été mesurées dans les mêmes conditions.

Détermination de la structure

Recherche de la structure

Tous les calculs ont été faits sur ordinateur IBM 360-50. Les principaux programmes utilisés sont: méthodes directes (*MULTAN*), Germain, Main & Woolfson (1970); synthèse de Fourier, Vidal, Lapasset & Falgueirettes (1970); affinement (version modifiée), Busing, Martin & Levy (1962).

Les intensités mesurées ont été corrigées par les facteurs de Lorentz-polarisation. Nous n'avons pas effectué de correction d'absorption. Cette correction aurait été faite si, au niveau de la détermination de la configuration absolue, un doute était intervenu.

Le facteur échelle absolue et le coefficient global de température ont été obtenus par la méthode statistique de Wilson (1942). Les facteurs de structure mis à l'échelle et corrigés de l'agitation thermique ont permis de calculer les modules des facteurs de structure normalisés E . Les facteurs de diffusion atomiques utilisés ont été ceux de Doyle & Turner (1968) pour les atomes de carbone, fluor et silicium et ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour l'hydrogène. Les moyennes statistiques $\langle |E| \rangle$, $\langle E^2 \rangle$, $\langle |E^2 - 1| \rangle$ et la distribution des $|E|$ confirment la répartition non centrosymétrique des atomes.

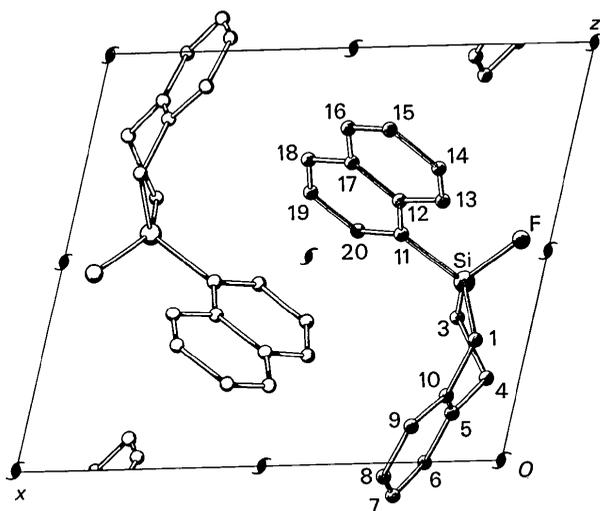
Les phases des facteurs de structure ont été directement recherchés à partir des 312 facteurs normalisés les plus forts $|E| > 1,25$. La relation de phase $\sum_2 \varphi_h \approx \varphi_{h'} + \varphi_{h-h'}$ a été établie 2912 relations. Un poids égal à $|E_{h'} E_{h-h'}|$ attribué à chacune d'elles a permis de sélectionner les 2000 relations les plus importantes. Les signes des invariants de structure furent déterminés par la relation \sum_1 . La probabilité des signes des invariants de structure étant mauvaise $\leq 0,7$ aucun invariant ne fut utilisé dans la phase de départ. Les phases de départ avaient les valeurs $\bar{7}07$ (0°), $\bar{8}03$ (0°), $\bar{6}14$ (0°) pour l'origine et les valeurs $\bar{1}1,3,1$ ($\pm 45^\circ$, $\pm 135^\circ$), $\bar{5}46$ ($\pm 45^\circ$, $\pm 135^\circ$) pour les symboles. Après affine-

Tableau 1. Comparaison des facteurs de structure observés et calculés pour les 135 paires de Bijvoet étudiées

H	K	L	F _o	F _c	H	K	L	F _o	F _c	H	K	L	F _o	F _c
1	1	1	8.71	8.64	1	1	1	7.39	7.17	1	1	1	10.28	9.78
1	2	1	8.71	8.71	1	2	1	7.41	7.23	2	1	1	13.81	13.11
1	2	2	8.71	8.71	1	2	2	2.05	2.73	2	1	2	14.03	13.20
1	2	3	8.71	8.71	1	2	3	3.14	2.83	2	1	3	10.36	10.15
1	2	4	8.71	8.71	1	2	4	3.14	2.83	2	1	4	10.36	10.15
1	2	5	8.71	8.71	1	2	5	13.15	13.07	2	1	5	15.53	15.74
1	2	6	8.71	8.71	1	2	6	14.20	13.60	2	1	6	15.53	15.74
1	2	7	8.71	8.71	1	2	7	10.97	10.17	2	1	7	15.53	15.74
1	2	8	8.71	8.71	1	2	8	10.97	10.17	2	1	8	15.53	15.74
1	2	9	8.71	8.71	1	2	9	10.97	10.17	2	1	9	15.53	15.74
1	2	10	8.71	8.71	1	2	10	10.97	10.17	2	1	10	15.53	15.74
1	2	11	8.71	8.71	1	2	11	17.24	17.30	3	1	1	28.52	28.88
1	2	12	8.71	8.71	1	2	12	18.86	17.08	3	1	2	28.52	28.88
1	2	13	8.71	8.71	1	2	13	18.86	17.08	3	1	3	28.52	28.88
1	2	14	8.71	8.71	1	2	14	12.32	11.30	3	1	4	18.16	18.00
1	2	15	8.71	8.71	1	2	15	8.29	8.29	3	1	5	18.16	18.00
1	2	16	8.71	8.71	1	2	16	9.07	8.93	3	1	6	14.57	14.16
1	2	17	8.71	8.71	1	2	17	8.93	8.93	3	1	7	14.08	14.14
1	2	18	8.71	8.71	1	2	18	8.93	8.93	3	1	8	14.08	14.14
1	2	19	8.71	8.71	1	2	19	4.19	3.64	3	1	9	3.21	3.21
1	2	20	8.71	8.71	1	2	20	4.12	3.75	3	1	10	1.21	1.15
1	2	21	8.71	8.71	1	2	21	4.12	3.75	3	1	11	1.17	1.17
1	2	22	8.71	8.71	1	2	22	4.39	4.14	3	1	12	5.93	5.93
1	2	23	8.71	8.71	1	2	23	2.18	2.21	4	1	1	5.93	5.93
1	2	24	8.71	8.71	1	2	24	2.18	2.21	4	1	2	5.93	5.93
1	2	25	8.71	8.71	1	2	25	2.18	2.21	4	1	3	5.93	5.93
1	2	26	8.71	8.71	1	2	26	2.18	2.21	4	1	4	5.93	5.93
1	2	27	8.71	8.71	1	2	27	5.07	0.87	4	1	7	11.13	10.68
1	2	28	8.71	8.71	1	2	28	5.07	0.87	4	1	8	11.13	10.68
1	2	29	8.71	8.71	1	2	29	1.01	1.01	4	1	9	12.59	12.59
1	2	30	8.71	8.71	1	2	30	1.79	1.79	4	1	10	12.59	12.59
1	2	31	8.71	8.71	1	2	31	1.93	1.43	4	1	11	10.05	9.83
1	2	32	8.71	8.71	1	2	32	1.93	1.43	4	1	12	10.05	9.83
1	2	33	8.71	8.71	1	2	33	10.40	10.40	4	1	1	10.73	10.61
1	2	34	8.71	8.71	1	2	34	7.79	7.32	4	1	2	10.73	10.61
1	2	35	8.71	8.71	1	2	35	7.79	7.32	4	1	3	10.73	10.61
1	2	36	8.71	8.71	1	2	36	5.51	5.13	4	1	4	23.75	22.00
1	2	37	8.71	8.71	1	2	37	5.51	5.13	4	1	5	19.71	19.54
1	2	38	8.71	8.71	1	2	38	5.51	5.13	4	1	6	19.71	19.54
1	2	39	8.71	8.71	1	2	39	9.82	9.25	5	1	1	10.81	10.55
1	2	40	8.71	8.71	1	2	40	9.82	9.25	5	1	2	15.94	15.52
1	2	41	8.71	8.71	1	2	41	7.17	6.99	5	1	3	12.40	12.25
1	2	42	8.71	8.71	1	2	42	7.17	6.99	5	1	4	12.40	12.25
1	2	43	8.71	8.71	1	2	43	4.14	3.90	5	1	5	3.47	3.33
1	2	44	8.71	8.71	1	2	44	4.14	3.90	5	1	6	3.47	3.33
1	2	45	8.71	8.71	1	2	45	4.14	3.90	5	1	7	3.47	3.33
1	2	46	8.71	8.71	1	2	46	4.14	3.90	5	1	8	3.47	3.33
1	2	47	8.71	8.71	1	2	47	8.22	7.52	5	1	9	3.21	2.97
1	2	48	8.71	8.71	1	2	48	8.22	7.52	5	1	10	3.21	2.97
1	2	49	8.71	8.71	1	2	49	14.05	14.28	5	1	1	3.85	3.59
1	2	50	8.71	8.71	1	2	50	14.05	14.28	5	1	2	3.85	3.59
1	2	51	8.71	8.71	1	2	51	10.09	9.65	5	1	3	4.13	3.84
1	2	52	8.71	8.71	1	2	52	10.09	9.65	5	1	4	4.13	3.84
1	2	53	8.71	8.71	1	2	53	10.00	9.61	5	1	5	8.27	8.12
1	2	54	8.71	8.71	1	2	54	7.31	6.88	5	1	6	8.11	8.24
1	2	55	8.71	8.71	1	2	55	7.38	6.95	5	1	7	8.11	8.24
1	2	56	8.71	8.71	1	2	56	6.05	5.80	5	1	8	8.11	8.24
1	2	57	8.71	8.71	1	2	57	6.01	5.62	5	1	9	8.11	8.24
1	2	58	8.71	8.71	1	2	58	6.01	5.62	5	1	10	8.11	8.24
1	2	59	8.71	8.71	1	2	59	6.01	5.62	5	1	11	8.11	8.24
1	2	60	8.71	8.71	1	2	60	6.01	5.62	5	1	12	8.11	8.24
1	2	61	8.71	8.71	1	2	61	6.01	5.62	5	1	13	8.11	8.24
1	2	62	8.71	8.71	1	2	62	6.01	5.62	5	1	14	8.11	8.24
1	2	63	8.71	8.71	1	2	63	6.01	5.62	5	1	15	8.11	8.24
1	2	64	8.71	8.71	1	2	64	6.01	5.62	5	1	16	8.11	8.24
1	2	65	8.71	8.71	1	2	65	6.01	5.62	5	1	17	8.11	8.24
1	2	66	8.71	8.71	1	2	66	6.01	5.62	5	1	18	8.11	8.24
1	2	67	8.71	8.71	1	2	67	6.01	5.62	5	1	19	8.11	8.24
1	2	68	8.71	8.71	1	2	68	6.01	5.62	5	1	20	8.11	8.24
1	2	69	8.71	8.71	1	2	69	6.01	5.62	5	1	21	8.11	8.24
1	2	70	8.71	8.71	1	2	70	6.01	5.62	5	1	22	8.11	8.24
1	2	71	8.71	8.71	1	2	71	6.01	5.62	5	1	23	8.11	8.24
1	2	72	8.71	8.71	1	2	72	6.01	5.62	5	1	24	8.11	8.24
1	2	73	8.71	8.71	1	2	73	6.01	5.62	5	1	25	8.11	8.24
1	2	74	8.71	8.71	1	2	74	6.01	5.62	5	1	26	8.11	8.24
1	2	75	8.71	8.71	1	2	75	6.01	5.62	5	1	27	8.11	8.24
1	2	76	8.71	8.71	1	2	76	6.01	5.62	5	1	28	8.11	8.24
1	2	77	8.71	8.71	1	2	77	6.01	5.62	5	1	29	8.11	8.24
1	2	78	8.71	8.71	1	2	78	6.01	5.62	5	1	30	8.11	8.24
1	2	79	8.71	8.71	1	2	79	6.01	5.62	5	1	31	8.11	8.24
1	2	80	8.71	8.71	1	2	80	6.01	5.62	5	1	32	8.11	8.24
1	2	81	8.71	8.71	1	2	81	6.01	5.62	5	1	33	8.11	8.24
1	2	82	8.71	8.71	1	2	82	6.01	5.62	5	1	34	8.11	8.24
1	2	83	8.71	8.71	1	2	83	6.01	5.62	5	1	35	8.11	8.24
1	2	84	8.71	8.71	1	2	84	6.01	5.62	5	1	36	8.11	8.24
1	2	85	8.71	8.71	1	2	85	6.01	5.62	5	1	37	8.11	8.24
1	2	86	8.71	8.71	1	2	86	6.01	5.62	5	1	38	8.11	8.24
1	2	87	8.71	8.71	1	2	87	6.01	5.62	5	1	39	8.11	8.24
1	2	88	8.71	8.71	1	2	88	6.01	5.62	5	1	40	8.11	8.24
1	2	89	8.71	8.71	1	2	89	6.01	5.62	5	1	41	8.11	8.24
1	2	90	8.71	8.71	1	2	90	6.01	5.62	5	1	42	8.11	8.24
1	2	91	8.71	8.71	1	2	91	6.01	5.62	5	1	43	8.11	8.24
1	2	92	8.71	8.71	1	2	92	6.01	5.62	5	1	44	8.11	8.24
1	2	93	8.71	8.71	1	2	93	6.01	5.62	5	1	45	8.11	8.24
1	2	94	8.71	8.71	1	2	94	6.01	5.62	5	1	46	8.11	8.24
1	2	95	8.71	8.71	1	2	95	6.01	5.62	5	1	47	8.11	8.24
1	2	96	8.71	8.71	1	2	96	6.01	5.62	5	1	48	8.11	8.24
1	2	97	8.71	8.71	1	2	97	6.01	5.62	5	1	49	8.11	8.24
1	2	98	8.71	8.71	1	2	98	6.01	5.62	5	1	50	8.11	8.24
1	2	99	8.71	8.71	1	2	99	6.01	5.62	5	1	51	8.11	8.24
1	2	100	8.71	8.71	1	2	100	6.01	5.62	5	1	52	8.11	8.24
1	2	101	8.71	8.71	1	2	101	6.01	5.62	5	1	53	8.11	8.24
1	2	102	8.71	8.71	1	2	102	6.01	5.62	5	1	54	8.11	8.24
1	2	103	8.71	8.71	1	2	103	6.01	5.62	5	1			

Tableau 2 (suite)

	x	y	z	B_{isotrope}
H(6)	0,139	-0,939	-0,038	4,1
H(7)	0,239	-0,716	-0,167	4,8
H(8)	0,284	-0,389	-0,083	4,7
H(9)	0,227	-0,278	0,125	4,2
H(13)	0,157	-0,300	0,563	3,5
H(14)	0,201	-0,012	0,699	4,4
H(15)	0,405	0,036	0,863	5,0
H(16)	0,565	-0,208	0,874	4,6
H(18)	0,631	-0,520	0,807	4,3
H(19)	0,595	-0,806	0,665	4,7
H(20)	0,392	-0,856	0,500	3,7
H ₁ (1)	0,153	-0,341	0,321	3,7
H ₂ (1)	0,014	-0,463	0,268	3,7
H ₁ (3)	0,237	-0,942	0,348	3,5
H ₂ (3)	0,106	-0,990	0,407	3,5
H ₁ (4)	0,063	-1,014	0,152	3,8
H ₂ (4)	-0,020	-0,826	0,203	3,8

Fig. 1. Projection de la structure du naphthyl-2 fluoro-2 sila-tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène sur le plan xOz .

X-ray Crystallography (1962), $\Delta f''$ ceux de Engel (1972) pour la radiation $\text{Cu K}\alpha$;

- de l'anisotropie de l'agitation thermique pour les atomes de C, Si et F;

- des atomes d'hydrogène; ils sont positionnés théoriquement avant chaque cycle d'affinement en fonction des coordonnées des atomes porteurs et voisins, et affectés du facteur d'agitation isotrope de l'atome de C porteur.

En trois cycles d'affinement R se stabilisa à la valeur 0,042.

Configuration absolue

L'étude de la détermination de la configuration absolue a été faite en employant la méthode de la diffusion anormale. Les valeurs des corrections ($\Delta f'' + i\Delta f'''$) de la diffusion anormale pour Si et F ont été celles utilisées dans la détermination de la structure. L'enregistrement de l'ensemble des réflexions, nécessaire à la détermination de la structure et des paires de Bijvoet, a été fait dans un espace réciproque orienté par un trièdre de référence direct (Peerdeman & Bijvoet, 1956).

On sait qu'une comparaison des facteurs R des deux énantiomorphes permet une approche du problème. Un calcul de facteur R avec les derniers affinements respectifs des deux énantiomorphes a donné dans l'espace direct $R(+)=0,0422$, $R_w(+)=0,0418$, et dans l'espace rétrograde $R(-)=0,0417$, $R_w(-)=0,0416$.

Le rapport des deux facteurs $R \mathcal{R} = R_w(+)/R_w(-)$ est 1,005. L'utilisation du test \mathcal{R} Hamilton (1965) indique que l'énantiomorphe $R(+)$ est à rejeter au niveau significatif 0,005. Le composé $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{SiF}$ serait S.

Par ailleurs nous savons que la technique de Bijvoet (Peerdeman, van Bommel & Bijvoet, 1950) est une technique déterminante dans la recherche d'une configuration absolue.

Les facteurs de structure des 135 paires de Bijvoet ont été calculés et comparés avec les valeurs observées

Tableau 3. Distances interatomiques, angles de liaison et leurs écarts types

Distances		Angles		Distances		Angles	
Si—C(1)	1,862 (13) Å	C(1)—Si—C(3)	104,82 (42)°	Si—F	1,604 (2) Å	F—Si—C(11)	106,34 (24)°
Si—C(3)	1,846 (17)	C(1)—Si—C(11)	114,39 (69)	Si—C(11)	1,851 (5)	F—Si—C(1)	107,42 (57)
C(3)—C(4)	1,534 (6)	C(3)—Si—C(11)	115,93 (61)	C(11)—C(12)	1,420 (16)	F—Si—C(3)	107,52 (72)
C(4)—C(5)	1,502 (13)	Si—C(3)—C(4)	110,06 (85)	C(12)—C(13)	1,416 (14)	Si—C(11)—C(12)	122,87 (69)
C(5)—C(10)	1,395 (19)	C(3)—C(4)—C(5)	110,59 (62)	C(13)—C(14)	1,355 (16)	Si—C(11)—C(20)	118,41 (87)
C(5)—C(6)	1,389 (8)	C(4)—C(5)—C(10)	120,09 (57)	C(14)—C(15)	1,413 (8)	C(12)—C(11)—C(20)	118,72 (52)
C(6)—C(7)	1,387 (14)	C(4)—C(5)—C(6)	120,63 (112)	C(15)—C(16)	1,377 (15)	C(11)—C(12)—C(13)	123,20 (49)
C(7)—C(8)	1,357 (20)	C(10)—C(5)—C(6)	119,27 (87)	C(16)—C(17)	1,398 (17)	C(11)—C(12)—C(17)	119,93 (85)
C(8)—C(9)	1,376 (9)	C(5)—C(6)—C(7)	120,96 (115)	C(17)—C(12)	1,424 (6)	C(17)—C(12)—C(13)	116,88 (96)
C(9)—C(10)	1,390 (13)	C(6)—C(7)—C(8)	119,31 (65)	C(17)—C(18)	1,412 (15)	C(12)—C(13)—C(14)	121,96 (52)
C(10)—C(1)	1,498 (8)	C(7)—C(8)—C(9)	120,89 (90)	C(18)—C(19)	1,356 (17)	C(13)—C(14)—C(15)	121,08 (91)
		C(8)—C(9)—C(10)	120,80 (115)	C(19)—C(20)	1,420 (7)	C(14)—C(15)—C(16)	118,39 (100)
		C(9)—C(10)—C(5)	118,72 (63)	C(20)—C(11)	1,387 (13)	C(15)—C(16)—C(17)	121,49 (57)
		C(9)—C(10)—C(1)	121,04 (110)			C(16)—C(17)—C(18)	121,03 (54)
		C(5)—C(10)—C(1)	120,23 (81)			C(16)—C(17)—C(12)	120,18 (88)
		C(10)—C(1)—Si	110,45 (84)			C(12)—C(17)—C(18)	118,78 (100)
						C(17)—C(18)—C(19)	121,56 (54)
						C(18)—C(19)—C(20)	119,63 (89)
						C(19)—C(20)—C(11)	121,36 (100)

en utilisant les coordonnées atomiques dans le référentiel direct et rétrograde. Dans le premier seulement, 27 paires sont dans le rapport des F_c et on obtient un facteur R de 0,0416; dans le second, 105 paires sont dans le rapport des F_c et le facteur R est de 0,0338. Le composé $C_{19}H_{17}SiF$ est donc S .

Les valeurs des paires de Bijvoet, pour le repère rétrograde, figurent dans le Tableau 1.

Tous les résultats et les Figures qui suivent correspondent à la configuration S .

Précision des résultats et agitation thermique

Le Tableau 2 donne les paramètres de position et d'agitation thermique des atomes avec leurs écarts

Tableau 4. *Écarts types sur les positions atomiques suivant x et z*

Si	0,0010 Å	C(7)	0,0047	C(14)	0,0047
F	0,0022	C(18)	0,0051	C(15)	0,0054
C(1)	0,0045	C(9)	0,0045	C(16)	0,0050
C(3)	0,0044	C(10)	0,0040	C(17)	0,0041
C(4)	0,0045	C(11)	0,0038	C(18)	0,0047
C(5)	0,0043	C(12)	0,0038	C(19)	0,0048
C(6)	0,0047	C(13)	0,0044	C(20)	0,0043

types.* La Fig. 1 donne la projection de la structure sur le plan xOy .

La Fig. 2 qui représente la projection du motif sur le plan zOy donne les valeurs des longueurs et des angles de liaison. Ces dernières valeurs et leurs écarts types sont reportés dans le Tableau 3. Le Tableau 4 donne l'écart type sur la position des atomes. Ces écarts types sont calculés en négligeant les termes non diagonaux de la matrice de corrélation et en utilisant l'ensemble des réflexions (Cruickshank & Robertson, 1953). Dans le groupe $P2_1$, l'origine est libre suivant l'axe y , l'écart type trouvé suivant cet axe est de 0,014 Å pour tous les atomes.

Pour chaque atome, ont été calculées les valeurs des écarts quadratiques moyens suivant les trois axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique. Ces ellipsoïdes sont définis dans le repère $x'yz$ dont les axes sont dirigés suivant a^* , b , c . L'anisotropie est très marquée pour le F et les carbones C(8), C(7),

* La liste des facteurs de structure observés et calculés a été déposée au dépôt d'archives de la National Lending Library, Angleterre (Supplementary Publication No. SUP 30171). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 5. *Mouvements d'agitation thermique et orientation des ellipsoïdes d'agitation thermique*

	Cosinus directeurs suivant					Cosinus directeurs suivant			
	$\sqrt{u^2}$	Ox'	Oy	Oz		$\sqrt{u^2}$	Ox'	Oy	Oz
Si	0,178	0,959	-0,009	0,283	C(11)	0,190	0,996	0,078	-0,032
	0,218	0,040	0,994	-0,101		0,218	0,071	-0,978	-0,195
	0,189	0,281	-0,108	-0,954		0,174	0,046	-0,192	0,980
F	0,175	0,824	-0,049	-0,565	C(12)	0,187	0,939	0,136	0,318
	0,313	0,207	-0,902	0,379		0,222	0,266	-0,871	-0,413
	0,241	0,528	0,429	0,733		0,168	0,221	0,472	-0,854
C(1)	0,262	0,734	0,443	-0,514	C(13)	0,217	0,277	0,930	0,241
	0,198	0,225	-0,874	-0,431		0,225	0,810	-0,091	-0,579
	0,180	0,640	-0,201	0,741		0,193	0,517	-0,355	0,779
C(3)	0,231	0,776	-0,620	0,118	C(14)	0,257	0,793	0,275	-0,543
	0,186	0,620	0,714	-0,326		0,222	0,082	-0,932	-0,352
	0,214	0,118	0,326	0,938		0,231	0,603	-0,234	0,762
C(4)	0,241	0,579	-0,275	-0,768	C(15)	0,299	0,924	-0,330	-0,193
	0,175	0,682	0,678	0,272		0,193	0,380	0,848	0,370
	0,233	0,446	-0,682	0,580		0,249	0,042	-0,415	0,909
C(5)	0,153	0,790	0,158	0,593	C(16)	0,193	0,790	0,552	0,267
	0,212	0,330	-0,924	-0,194		0,276	0,613	-0,690	-0,385
	0,230	0,517	0,349	-0,782		0,244	0,028	-0,468	0,883
C(6)	0,279	0,711	0,466	-0,527	C(17)	0,181	0,783	0,580	-0,223
	0,214	0,445	-0,878	-0,175		0,246	0,419	-0,758	-0,500
	0,182	0,545	0,110	0,831		0,193	0,460	-0,298	0,837
C(7)	0,224	0,757	-0,412	-0,508	C(18)	0,184	0,964	0,121	0,237
	0,311	0,489	0,872	0,023		0,262	0,255	-0,678	-0,689
	0,196	0,433	-0,266	0,861		0,250	0,077	0,725	-0,685
C(8)	0,189	0,455	-0,420	0,785	C(19)	0,184	0,983	-0,178	0,053
	0,301	0,029	0,888	0,458		0,271	0,173	0,776	-0,607
	0,229	0,890	0,186	-0,417		0,269	0,067	0,606	0,793
C(9)	0,217	0,439	0,886	-0,152	C(20)	0,206	0,916	-0,400	0,041
	0,172	0,732	-0,254	0,632		0,234	0,330	0,691	-0,643
	0,286	0,521	-0,389	-0,760		0,210	0,229	0,602	0,765
C(10)	0,150	0,770	-0,114	0,627					
	0,200	0,051	-0,969	-0,240					
	0,230	0,636	0,217	-0,741					

C(14), C(15), C(16) et C(18). L'ensemble des résultats est rassemblé dans le Tableau 5.

Geométrie de la molécule

Le Tableau 6 donne les équations des principaux plans moyens dans le système d'axes orthonormés $Oxyz'$ colinéaires à \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}^* .

Cycle naphthalène

D'après les distances des atomes de carbone C(14),

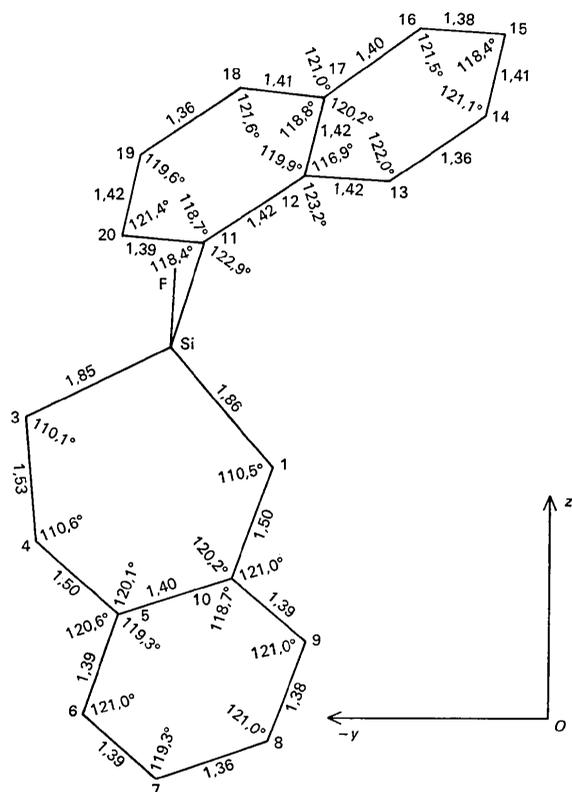


Fig. 2. Distances interatomiques et angles de liaison. Projection du motif sur le plan yOz .

C(15), C(16), C(19) et C(20) au plan moyen du cycle (plan noté 4), nous voyons que le cycle naphthalène s'incurve suivant la liaison commune aux deux cycles aromatiques. Le calcul de l'angle dièdre entre les plans des deux cycles aromatiques (plans moyens 5 et 6) donne une valeur inférieure à 1° .

Double cycle

Les atomes du double cycle appartiennent à deux plans différents (plans moyens 1 et 2). La valeur de l'angle dièdre de ces deux plans est 51° . Cette valeur est à rapprocher de celle trouvée (53°) pour le diphenyl-2,2 sila-2 tétrahydro 1, 2, 3, 4 naphthalène (Vidal, Lapasset & Falgueirettes, 1972) qui possède également le même type de double cycle.

Conformation de l'atome de silicium

La Fig. 3 donne la valeur des angles de liaison du silicium et les distances entre les atomes formant les sommets du tétraèdre. L'angle entre les deux liaisons endocycliques Si-C(1) et Si-C(3) est $104,82^\circ$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle trouvée pour le diphenyl-2,2 sila-2 Δ 3 bromo-3 tétralone-1 $101,30^\circ$ (Vidal, Galigné & Falgueirettes, 1972) et pour le diphenyl-2,2 sila-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène ($103,27^\circ$). Ces valeurs permettent de penser que l'ordre de grandeur de l'angle entre deux liaisons endocycliques du Si dans un cycle à six chaînons est d'environ 103° .

Les angles entre la liaison exocyclique Si-C(11) et les deux liaisons endocycliques Si-C(1) et Si-C(3) valent respectivement $114,39^\circ$ et $115,93^\circ$. Si l'on compare ces valeurs avec celles obtenues pour les deux composés déjà cités et pour le diphenyl-2,2 sila-2 indane (Vidal & Falgueirettes, 1973), on voit que la valeur moyenne de l'angle constitué par une liaison exocyclique et endocyclique est supérieure à la valeur théorique $109,50^\circ$. Les angles entre la liaison exocyclique Si-F et les liaisons Si-C(1), Si-C(3) et Si-C(11) valent respectivement $107,42^\circ$, $107,52^\circ$ et $106,34^\circ$. Nous voyons que ces valeurs sont identiques, que les liaisons Si-C soient exocycliques ou endocycliques. Okaya & Ashida (1966) pour le α naphthylphényl méthylsilane

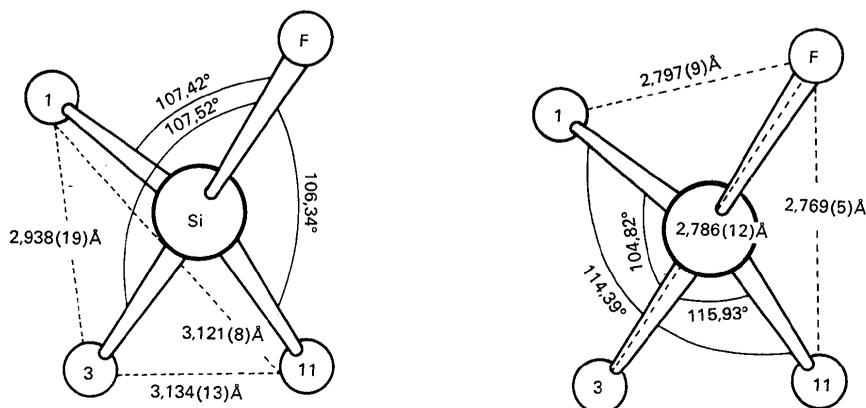


Fig. 3. Angles de liaison du silicium et longueurs des arêtes du tétraèdre de centre Si.

Tableau 6. Plans moyens importants et distances en Å des atomes à ces plans

Plan moyen 1 défini par	Si, C(1), C(3), C(4) Equation du plan $0,973X + 0,027Y - 0,230Z = 0,054$									
Atome	Si	C(1)	C(3)	C(4)						
distance au plan	-0,0901	0,0548	0,1042	-0,0689						
Plan moyen 2 défini par	C(1), C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10) Equation du plan $0,787X - 0,270Y + 0,555Z = 2,91$									
Atome	C(1)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	C(3)	Si
distance au plan	-0,0250	0,0373	-0,0073	-0,0275	-0,0124	0,0213	0,0230	-0,0096	1,2763	1,2455
Plan moyen 3 défini par	F, Si, C(11) Equation du plan $0,098X - 0,974Y + 0,205Z = 5,344$									
Plan moyen 4 défini par	C(11), C(12), C(13), C(14), C(15), C(16), C(17), C(18), C(19), C(20) Equation du plan $0,507X + 0,461Y - 0,728Z = -4,683$									
Atome	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	C(16)	C(17)	C(18)	C(19)	C(20)
distance au plan	-0,0087	-0,0073	-0,0089	0,0112	0,0029	0,0084	-0,0086	-0,0150	0,0061	0,0197
Plan moyen 5 défini par	C(11), C(12), C(17), C(18), C(19), C(20) Equation du plan $0,506X + 0,469Y - 0,724Z = -4,692$									
Atome	C(11)	C(12)	C(17)	C(18)	C(19)	C(20)				
distance au plan	-0,0111	0,0032	0,0064	-0,0084	0,0005	0,0095				
Plan moyen 6 défini par	C(12), C(13), C(14), C(15), C(16), C(17) Equation du plan $0,507X + 0,455Y - 0,732Z = -4,698$									
Atome	C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	C(16)	C(17)				
distance au plan	0,0027	-0,0046	0,0063	-0,0062	0,0046	-0,0029				
Plan moyen 7 défini par	C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10) Equation du plan $0,782X - 0,286Y + 0,554Z = 2,964$									
Atome	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)				
distance au plan	0,0124	-0,0035	-0,0059	0,0061	0,0031	0,0124				
Angle dièdre aigu des plans	n° 1 et 2		50,94°		n° 3 et 4		56,73°			
	n° 1 et 4		47,65°		n° 5 et 6		0,91°			
	n° 2 et 4		82,55°							

(organo-silane acyclique) trouvent également que les trois angles de liaison formés avec la liaison Si-F valent 107°.

Conclusion

Cette étude a permis d'obtenir la configuration absolue inaccessible par d'autres techniques, du naphtyl-2 fluoro-2 sila-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène. L'étude comparée de l'environnement du Si avec les organo-silanes cycliques déjà cités permet de dire que :

– l'angle entre deux liaisons endocycliques du Si pour un cycle à 6 chaînons est d'environ 103°, et pour un cycle à 5 chaînons d'environ 93° ;

– l'angle des deux liaisons exocycliques liant des radicaux phényles au Si est proche de la valeur théorique 109,50° ;

– la valeur moyenne des angles formés par des liaisons exocyclique et endocyclique est supérieure à 109,50°.

Quand le motif contient un atome de fluor, que l'organo-silane soit cyclique ou acyclique, les angles formés par la liaison Si-F avec les trois autres liaisons est 107°, ces liaisons étant exocycliques ou endocycliques.

Nous remercions M le Professeur Corriu pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec lui et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CRUICKSHANK, D. W. J. & ROBERTSON, A. P. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 698–705.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- ENGEL, D. W. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1496–1509.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 214. Birmingham: Kynoch Press.
- OKAYA, Y. & ASHIDA, T. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 461–471.
- PEERDEMAN, A. F. & BIJVOET, J. M. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 1012–1015.
- PEERDEMAN, A. F., VAN BOMMEL, A. J. & BIJVOET, J. M. (1950). *Proc. Kon. Ned. Akad.* **B54**, 16–19.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- VIDAL, J. P. & FALGUEIRETTES, J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 263–269.
- VIDAL, J. P., GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3130–3137.
- VIDAL, J. P., LAPASSET, J. & FALGUEIRETTES, J. (1970). *Rev. Chim. Minér.* **7**, 611–622.
- VIDAL, J. P., LAPASSET, J. & FALGUEIRETTES, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3137–3144.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151–152.