

Structure Cristalline du Dichloro-2,6 Phénol

PAR C. BAVOUX ET P. MICHEL

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

(Reçu le 8 avril 1974, accepté le 25 avril 1974)

2,6-Dichlorophenol is orthorhombic, space group $P2_12_12_1$ with $a=11.127$ (5), $b=11.393$ (5), $c=5.190$ (3) Å; $D_x=1.64$ g cm⁻³ and $Z=4$. The atomic positions and the anisotropic thermal parameters have been determined by least-squares refinement from X-ray diffractometer intensity data, the final R being 0.068 for all the 724 observed reflexions. The structure consists of chains running parallel to the c axis.

Introduction

La détermination de la structure du dichloro-2,6 phénol s'intègre dans l'étude des phénols halogénés, et plus particulièrement des dichlorophénols, entreprise au laboratoire (Bavoux & Perrin, 1973; Bavoux & Thozet, 1973).

Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution saturée de ce phénol dans l'éther de pétrole; ils se présentent sous forme de prismes à huit faces dont une sur deux est très développée; les observations ultérieures montrent que ce sont les faces {110} et {1 $\bar{1}$ 0} qui se sont développées alors que les faces {100} et {010} apparaissent peu. Les échantillons nécessaires à l'étude aux rayons X ont été placés dans des tubes de Lindemann et maintenus entre deux tubes de verre afin de les immobiliser et de réduire le volume disponible; en effet, ce composé ayant une tension de vapeur élevée par rapport à celle des autres dichlorophénols, il se sublime très facilement.

Les premières mesures ont été effectuées sur chambres de Weissenberg et de Buerger, le cristal tournant autour de l'axe d'allongement c . La maille est orthorhombique et possède les caractéristiques suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 11,127 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ b &= 11,393 \pm 0,005 \\ c &= 5,190 \pm 0,003 \\ Z &= 4 \\ d_{\text{cal}} &= 1,64 \text{ g cm}^{-3}. \end{aligned}$$

La présence des taches de diffraction est régie par les lois $h=2n$ sur $h00$, $k=2n$ sur $0k0$ et $l=2n$ sur $00l$, ce qui conduit au groupe d'espace $P2_12_12_1$.

Les intensités ont été enregistrées, avec un cristal de section voisine de 0,1 mm² sur le diffractomètre automatique Siemens du Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux. La radiation $K\alpha$ du cuivre a été utilisée et 754 taches indépendantes dont 724 réellement observables, ont été mesurées. Chaque réflexion a été corrigée des facteurs de Lorentz et de polarisation, l'absorption a été négligée.

Détermination de la structure

Les positions des 2 atomes de chlore indépendants de l'unité asymétrique ont été obtenues à partir des projections de Patterson $P(u,v)$ et $P(u,w)$ sur lesquelles se retrouvent les figures théoriques prévues par Rérat & Rérat (1960) pour le cas de structures contenant 2 atomes par unité asymétrique. Les projections de Fourier correspondantes réalisées avec les signes dus uniquement à la contribution des atomes de chlore ont fait apparaître les carbones du cycle ainsi que l'oxygène.

La validité du résultat a été confirmée par un calcul de l'indice R ; quelques projections successives ont permis de préciser les positions et d'obtenir $R=0,18$ sur le plan $(hk0)$ et $R=0,26$ sur $(h0l)$ avec pour paramètres, les coordonnées des atomes de Cl, O et C et un coefficient d'agitation thermique isotrope commun à tous les atomes.

Ces calculs ont été effectués à l'aide du programme de R. Shiono sur IBM 1620.

L'affinement par moindres carrés a été réalisé sur IBM 370 en utilisant le programme de Ahmed, Hall, Pippy & Saunderson (1966), dans lequel la quantité à minimiser est:

$$\sum w(|F_o| - |F_c|)^2.$$

La pondération adoptée est:

$$w = 1 \quad \text{si } |F_o| < P_1$$

$$w = \frac{P_1}{|F_o|} \quad \text{si } |F_o| > P_1.$$

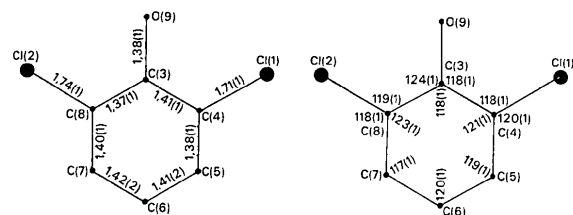


Fig. 1. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) (avec écarts-type).

La constante P_1 est choisie de sorte que $P_1^2/F_{\max}^2 = 0,1$. Après 10 cycles, l'indice R se stabilise à 0,068 pour l'ensemble des réflexions observées, les paramètres variables étant constitués par les coordonnées atomiques, atomes d'hydrogène non compris, par les coefficients d'agitation thermique anisotropes et par le coefficient de remise à l'échelle absolue des facteurs de structure.*

Les coordonnées des atomes et les coefficients d'agitation thermique anisotropes sont donnés dans les Tableaux 1 et 2.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques (avec écarts-type)*

Les valeurs sont $\times 10^4$.

	x	y	z
Cl(1)	5160 (3)	750 (3)	6682 (6)
Cl(2)	3524 (3)	2890 (3)	631 (6)
C(3)	4321 (8)	4277 (9)	4440 (24)
C(4)	5214 (10)	4674 (8)	6159 (22)
C(5)	6361 (10)	4204 (10)	6145 (25)
C(6)	6649 (10)	3325 (10)	4336 (28)
C(7)	5770 (9)	2907 (10)	2579 (24)
C(8)	4621 (9)	3415 (9)	2720 (23)
O(9)	3203 (6)	4793 (7)	4554 (18)

Discussion

La Fig. 1 donne les distances interatomiques et les angles de liaison dans la molécule.

Les longueurs des liaisons sont compatibles avec les valeurs théoriques que l'on trouve dans la littérature comme le montre le test de probabilité de Student. Par contre, ce même test indique l'existence d'écarts angulaires significatifs correspondant à des déformations du cycle:

angles: Cl(2)-C(8)-C(7),
 C(8)-C(3)-O(9),
 C(3)-C(8)-C(7),
 C(4)-C(3)-O(9).

* Une liste de facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30450: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

On retrouve ce phénomène pour un certain nombre de phénols substitués étudiés, entre autre, les diméthyl-2,6 et -2,5 phénols (Antona, Longchambon, Vandendorre & Becker, 1973; Neuman & Gillier-Pandraud, 1973) et le dichloro-3,5 phénol; les angles intérieurs au cycle ayant pour sommet un atome de C porteur d'un Cl sont en général supérieurs à 120° , alors qu'ils sont inférieurs à cette valeur lorsqu'ils sont porteurs d'un groupement méthyl; les angles extérieurs au cycle ayant pour sommet le carbone porteur du groupement OH sont inégaux, l'un supérieur à 120° , l'autre inférieur, et cette dissymétrie se retrouve dans d'autres dérivés hydroxylés du benzène. Une étude de ces particularités a été effectuée par Bois (1973).

L'équation du plan moyen du cycle benzénique, rapportée aux axes est:

$$0,280x + 0,697y - 0,660z - 3,223 = 0.$$

On constate, en projetant deux molécules se déduisant par la translation c , sur le plan moyen de l'une d'elles, qu'il n'y a aucun recouvrement; les plans de ces deux molécules sont distants de 3,425 Å et ils font avec l'axe Oz un angle de 41° . Les 6 carbones du cycle sont bien coplanaires comme en témoigne le test en χ de Pearson ($\chi^2=0,62$). Cl(1) appartient à ce plan compte tenu de l'écart type. Par contre, Cl(2) et O(9) s'en écartent respectivement de 0,04 et 0,02 Å et ils sont situés de part et d'autre de ce plan.

Les Figs. 2 et 3 représentent la projection de la structure parallèlement à [001] et [100]. Le Tableau 3 regroupe les distances intermoléculaires les plus courtes ainsi que les angles de liaison les plus caractéristiques.

On remarque que les 2 distances intermoléculaires les plus courtes sont O(I)-O(II+b)=3,06 Å et O(I)-Cl(2,II+b)=3,31 Å; la première est plus longue qu'une liaison hydrogène normale et la seconde correspond à une liaison de van der Waals très courte.

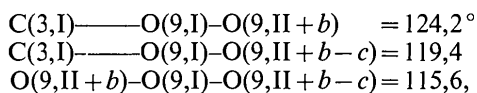
On n'a donc pas de liaison hydrogène de type classique (O-O=2,7 Å) comme dans les 2 dichlorophénols étudiés jusqu'à présent. Ce phénomène était prévisible à cause de la position des 2 chlores; un environnement analogue des oxygènes se retrouve dans un autre phénol, le pentachlorophénol (Sakurai, 1962), pour lequel O(I)-O(II)=2,97 Å et O(I)-Cl(5,II)=3,28 Å. La similitude est confirmée par les valeurs angulaires:

Tableau 2. *Coefficients d'agitation thermique anisotropes (avec écarts-type)*

Les valeurs sont $\times 10^4$.

Le facteur de température est de la forme $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + hl\beta_{13} + kl\beta_{23} + hk\beta_{12})]$.

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
Cl(1)	94 (2)	71 (2)	416 (12)	70 (10)	37 (11)	10 (4)
Cl(2)	64 (2)	100 (2)	468 (13)	-125 (12)	-43 (10)	-8 (4)
C(3)	52 (7)	68 (7)	383 (46)	1 (42)	29 (34)	14 (13)
C(4)	74 (9)	60 (8)	316 (47)	-22 (34)	85 (39)	6 (14)
C(5)	69 (9)	88 (10)	483 (58)	-1 (49)	2 (43)	-5 (18)
C(6)	73 (9)	93 (10)	462 (60)	17 (50)	44 (47)	23 (17)
C(7)	57 (8)	84 (9)	479 (55)	-49 (45)	16 (37)	9 (16)
C(8)	54 (8)	62 (8)	381 (50)	-56 (36)	3 (38)	2 (14)
O(9)	64 (6)	108 (7)	501 (38)	-144 (34)	-45 (29)	68 (11)



qui sont pour les atomes analogues du pentachlorophénol 125,0, 120,2 et 112,1°.

L'auteur suggère alors qu'il peut y avoir une liaison hydrogène faible dite 'bifurquée' entre le groupement OH d'une molécule et l'oxygène et le chlore d'une molécule homologue déduite de la première par un axe binaire hélicoïdal. La détermination de la position des hydrogènes pourra permettre de lever le doute sur cette hypothèse dans le cas du dichloro-2,6 phénol, mais elle n'a pas encore été possible.

Les liaisons les plus fortes existent donc entre une molécule et sa transformée par l'axe binaire parallèle à *c*, l'oxygène de l'une étant lié au chlore et à l'oxygène de la suivante. La structure consiste en chaînes de molécules, parallèles à *c*, entre lesquelles n'existent que des liaisons de type van der Waals.

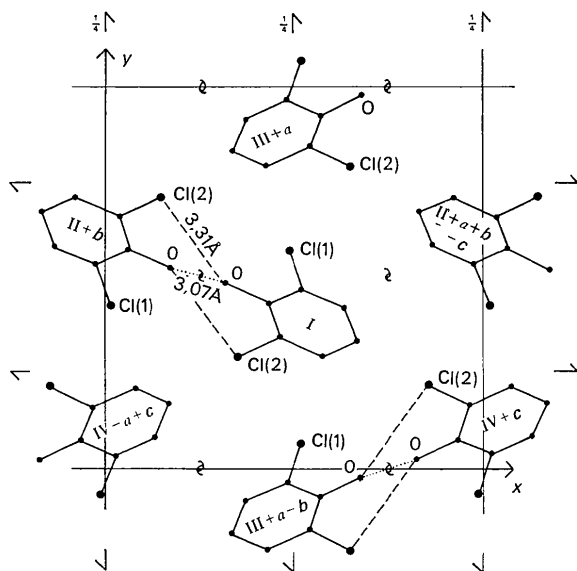


Fig. 2. Projection de la structure parallèlement à [001].

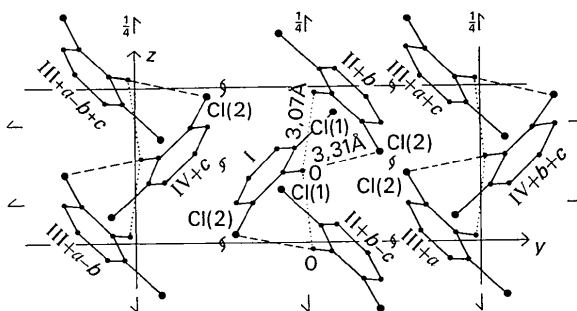


Fig. 3. Projection de la structure parallèlement à [100].

Tableau 3. Distances intermoléculaires (Å) et principaux angles de liaison (°) (avec écarts-type)

I	<i>x, y, z</i>	III	$\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$
II	$\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$	IV	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$
		Cl(2, I)–Cl(1, III + <i>a</i> – <i>b</i>)	3,668 (4)
		Cl(2, I)–Cl(1, I – <i>c</i>)	3,769 (4)
		C(3, I)–Cl(1, I – <i>c</i>)	3,64 (1)
		C(3, I)–Cl(2, I + <i>c</i>)	3,69 (1)
		C(4, I)–Cl(2, I + <i>c</i>)	3,61 (1)
		C(5, I)–Cl(2, IV + <i>c</i>)	3,78 (1)
		C(6, I)–Cl(2, IV + <i>c</i>)	3,62 (1)
		C(6, I)–Cl(2, IV)	3,59 (1)
		C(6, I)–C(5, II + <i>a</i> + <i>b</i> – <i>c</i>)	3,94 (2)
		C(7, I)–Cl(1, III + <i>a</i> – <i>b</i>)	3,98 (1)
		C(7, I)–Cl(2, IV)	3,60 (1)
		C(7, I)–C(4, I – <i>c</i>)	3,94 (2)
		C(7, I)–C(5, I – <i>c</i>)	3,71 (2)
		C(8, I)–Cl(1, I – <i>c</i>)	3,51 (1)
		C(8, I)–C(4, I – <i>c</i>)	3,75 (2)
		O(9, I)–Cl(1, II + <i>b</i> – <i>c</i>)	3,502 (7)
		O(9, I)–Cl(1, I – <i>c</i>)	3,87 (1)
		O(9, I)–Cl(2, I + <i>c</i>)	3,84 (1)
		O(9, I)–Cl(2, II + <i>b</i>)	3,31 (1)
		O(9, I)–C(3, II + <i>b</i>)	3,93 (1)
		O(9, I)–C(6, IV – <i>a</i> + <i>c</i>)	3,99 (1)
		O(9, I)–C(7, III + <i>a</i>)	3,89 (1)
		O(9, I)–O(9, II + <i>b</i>)	3,06 (1)
		O(9, II + <i>b</i>)–O(9, I)–O(9, II + <i>b</i> – <i>c</i>)	115,6 (3)
		C(3, I)–O(9, I)–O(9, II + <i>b</i> – <i>c</i>)	119,4 (6)
		C(3, I)–O(9, I)–O(9, II + <i>b</i>)	124,2 (6)
		O(9, I)–Cl(1, I)–O(9, I + <i>c</i>)	56,4 (2)
		O(9, I)–C(3, I)–Cl(1, I – <i>c</i>)	89,1 (5)

La comparaison de cette structure avec celle d'autres phénols substitués en 2,6 montre que cet assemblage en chaînes existe également pour le diméthyl-2,6 phénol et le pentachlorophénol. Dans la première substance se forme une liaison hydrogène longue (O–O = 2,80 Å) et la seconde présente une liaison OH dite 'bifurquée'; par contre, dans le ditertiobutyl-2,6 *p*-crésol (Maze & Rerat, 1964) les oxygènes les plus proches sont distants de plus de 8 Å et les molécules forment des empilements sans qu'il n'y ait de liaisons hydrogène.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & SAUNDERSON, C. P. (1966). N. R. C. Crystallographic Programs for the IBM 360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*. 2nd ed. Appendix, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- ANTONA, D., LONGCHAMBON, F., VANDENBORRE, M. T. & BECKER, P. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1372–1376.
- BAVOUX, C. & PERRIN, M. (1973). *Acta Cryst.* B29, 666–668.
- BAVOUX, C. & THOZET, A. (1973). *Acta Cryst.* B29, 2603–2605.
- BOIS, C. (1973). Thèse, Paris.
- MAZE, M. & RÉRAT, C. (1964). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 259, 4612–4615.
- NEUMAN, A. & GILLIER-PANDRAUD, H. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1017–1023.
- RÉRAT, B. & RÉRAT, C. (1960). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* 83, 134–140.
- SAKURAI, T. (1962). *Acta Cryst.* 15, 1164–1173.