

We thank the S. R. C. for support and the Leeds University Computing Laboratory for the use of their facilities. G. G. K. thanks the M. R. C. for a research studentship. We are grateful to Dr A. G. Sykes for many helpful discussions and to Mr D. Akrigg for technical assistance.

### References

- COTTRAIT, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 781–785.  
 COTTON, F. A. & MOREHOUSE, S. M. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 1377–1381.  
 COTTON, F. A., MOREHOUSE, S. M. & WOOD, J. S. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1603–1608.  
 DAHL, F., FRISCH, P. D. & GUST, G. R. (1973). *Chemistry and Uses of Molybdenum*. Proceedings of a conference at the Univ. of Reading, September 1973, p. 134.  
 DELBAERE, L. T. J. & PROUT, C. K. (1971). *J. Chem. Soc. (D)*, p. 162.  
 DREW, M. G. B. & KAY, A. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1846–1850.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 KNOX, J. R. & PROUT, C. K. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1857–1866.  
 PALMER, G. & MASSEY, V. (1969). *J. Biol. Chem.* **244**, 2614–2620.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 SPENCE, J. T. (1969). *Coord. Chem. Rev.* **4**, 475–498.  
 SPIVAK, B. & DORI, Z. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 1173–1177.  
 STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). X-RAY 70 System of Crystallographic Programs, Univ. of Maryland.

*Acta Cryst.* (1975). **B31**, 1236

## Contribution à l'Étude de la Dynamique dans les Cristaux Moléculaires: Structures Cristallines du Difluoro-1,5 Naphtalène et du Difluoro-1,8 Naphtalène

PAR A. MERESSE, C. COURSEILLE, F. LEROY ET N. B. CHANH

*Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France*

(Reçu le 12 novembre 1974, accepté le 26 novembre 1974)

The crystal structures at 25°C of two difluoronaphthalene compounds have been resolved by X-ray diffraction. 1,5-Difluoronaphthalene crystallizes in the monoclinic system, space group  $P2_1/c$ , with  $a = 7.593$  (3),  $b = 3.912$  (3),  $c = 14.005$  (5) Å,  $\beta = 115.41$  (10)°,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.46$ ,  $D_m = 1.43$  g cm<sup>-3</sup>. 1,8-Difluoronaphthalene also crystallizes in the monoclinic system, space group  $P2_1/c$ , with  $a = 11.288$  (4),  $b = 5.654$  (3),  $c = 13.988$  (5) Å,  $\beta = 122.75$  (10)°,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.50$ ,  $D_m = 1.45$  g cm<sup>-3</sup>. Existence of molecular motions observed in the solid state by n.m.r. methods can be interpreted for the first compound by a probable slow-frequency reorientation of the whole molecule (motion I) around its binary axis of symmetry and for the second compound by a strong librational motion of fluorine atoms perpendicular to the molecular plane.

### Introduction

L'étude du désordre moléculaire en phase solide, menée ces dernières années sur la série des dérivés naphthaléniques monosubstitués en position  $\beta$ , tant par diffraction des rayons X (Chezeau, 1971; Chanh & Haget, 1972; Chanh, Haget, Leroy & Hannoteaux, 1973; Chanh, Dufourcq, Haget & Lemanceau, 1973), par résonance magnétique nucléaire (Cazeaux, 1972) que par spectroscopie infrarouge (Loyzance, Pineau & Lascombe, 1974) a permis de mettre en évidence des structures cristallines affectées de désordre d'orientation moléculaire, stables à températures élevées, avant leur point de fusion. Ce phénomène paraît *a priori* étonnant, compte tenu de la taille et de l'anisotropie de la molécule elle-même. Nous avons voulu étendre l'étude de cette dynamique moléculaire aux composés d'encombrement stérique plus important, tout en conser-

vant le squelette naphthalénique. Nous avons choisi les dérivés difluorés en position 1,5 et en 1,8, composés pour lesquels une étude relativement récente par r.m.n. de Lauer, Stehlik & Hausser (1972) des temps de relaxation nucléaire  $T_1$  et  $T_{1\rho}$  a permis de déceler l'existence de plusieurs types de mouvements moléculaires dans le domaine de température supérieur à 180K. Selon ces auteurs, ces mouvements étaient probablement du type de réorientations moléculaires de faible fréquence, s'effectuant autour des axes binaires du cycle naphthalène (Fig. 1). Pour étayer cette hypothèse, la connaissance, et surtout la comparaison des structures cristallines de ces composés devraient fournir l'argument décisif.

En effet:

– dans le cas du difluoro-1,5 naphthalène, toutes réorientations autres que celles autour de l'axe  $A_1$ , perpendiculaire au plan de la molécule feraient apparaître

une répartition supplémentaire d'atomes de fluor sur les positions homologues, relatives aux atomes de carbone C(4) et C(8).

— dans le cas de difluoro-1,8 naphthalène, toutes réorientations autres que celles autour de l'axe  $A_3$ , passant par les atomes de carbone C(9) et C(10), feraient apparaître une répartition supplémentaire d'atomes de fluor sur les positions homologues, relatives aux atomes de carbone C(4) et C(5).

### Techniques expérimentales

De bons monocristaux de difluoro-1,5 naphthalène sous forme de plaquette ont été obtenus par sublimation lente. Les cristaux de difluoro-1,8 naphthalène ont été, par contre, obtenus par recristallisation du produit fondu.\* Compte tenu de leur température de fusion,† ces cristaux deviennent relativement mous à la température ambiante et supportent difficilement la taille sans que leur réseau cristallin ne soit légèrement déformé: cela se traduit sur les clichés de contrôle par un étalement net des taches de diffraction. Par ailleurs, les produits se sublimant très rapidement dès la température ambiante, nous avons été amenés ainsi à effectuer les mesures cristallographiques sur les cristaux réduits de volume par sublimation puis placés dans des tubes de Lindemann scellés. Les paramètres cristallins et les intensités des réflexions ont été mesurés à 25°C, à l'aide d'un diffractomètre automatique Siemens avec la longueur d'onde du cuivre — les intensités ont été

\* Nous remercions les Drs H. Zimmermann et D. Stehlik, du Max Planck Institute für Medizinische Forschung, de Heidelberg (Allemagne) pour la préparation de ces composés.

† Température de fusion du difluoro-1,5 naphthalène = 61°C. Température de fusion du difluoro-1,8 naphthalène = 40°C.

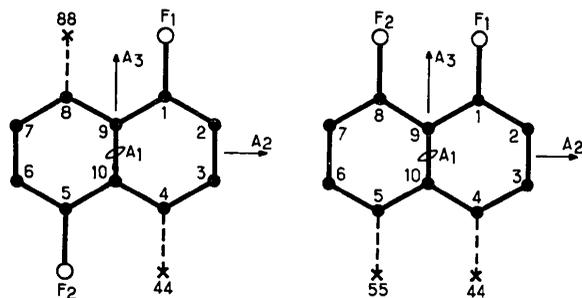


Fig. 1. Possibilités de réorientation moléculaire.

corrigées avec des facteurs de Lorentz-polarisation. Nous n'avons pas effectué de correction d'absorption.

### Structure cristalline du difluoro-1,5 naphthalène

#### (a) Données cristallographiques

Ce produit cristallise dans le système monoclinique, de groupe spatial  $P2_1/c$  avec deux molécules par maille. Les données de la maille cristalline sont:  $a=7,593 \pm 0,003$ ,  $b=3,912 \pm 0,003$ ,  $c=14,005 \pm 0,005$  Å,  $\beta=115,41 \pm 0,10^\circ$ ;  $D_c=1,46$ ;  $D_m=1,43$  g cm $^{-3}$ .

La structure a été résolue à partir de 637 réflexions observées par la méthode d'addition symbolique de Karle & Karle (1963, 1966). Les cartes de densité électronique, obtenues avec les facteurs de structure normalisés  $E$  supérieurs à 1,4 font apparaître immédiatement les positions des atomes de la molécule. L'affinement par moindres carrés portant à la fois sur les positions des atomes et sur les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes, a été poursuivi jusqu'à un facteur  $R=0,066$ . Les paramètres atomiques et les coefficients d'agitation thermique sont donnés au Tableau 1. La conformation de la molécule est donnée Fig. 2. Les projections de la structure suivant les axes  $b$  et  $a$  sont données Fig. 3.

#### (b) Analyse de la structure

**Conformation moléculaire:** La géométrie du cycle naphthalène est dans l'ensemble celle du naphthalène pur (Cruickshank, 1957). Cependant, on note une déformation nette du cycle autour du carbone lié à l'atome de fluor. En effet, les angles de la liaison C(9)–C(1)–C(2) et C(1)–C(9)–C(8) sont sensiblement plus grands que dans le naphthalène: respectivement  $124,00^\circ$  et  $123,66^\circ$  au lieu de  $120,37^\circ$  et  $121,51^\circ$ ; de même, les angles C(1)–C(9)–C(10) et C(1)–C(2)–C(3) sont plus petits:  $115,73^\circ$  et  $118,83^\circ$  respectivement, au lieu de  $119,25^\circ$  et  $120,50^\circ$ . Cette déformation, due à la répulsion des atomes carbone et fluor se représente sur leur distance de liaison: 1,35 Å au lieu de 1,33 Å, valeur habituellement admise pour une liaison C–F. La molécule est pratiquement plane, les écarts des atomes au plan moyen de la molécule calculé à partir de 12 atomes de la molécule n'excèdent pas 0,004 Å pour les carbones et 0,006 Å pour les fluors (Tableau 2). L'équation de ce plan, référencée dans un système d'axes orthonormés centrés sur l'origine est:  $0,3564x + 0,9056y + 0,2300z' = 0$ .

Tableau 1. Difluoro-1,5 naphthalène: paramètres de position ( $\times 10^5$ ) et coefficients d'agitation thermique ( $\times 10^5$ )

|       | $x$       | $y$        | $z$       | $B_i$ (Å $^2$ ) | $\beta_{11}$ | $\beta_{21}$ | $\beta_{33}$ | $\beta_{23}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{12}$ |
|-------|-----------|------------|-----------|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| C(1)  | 2151 (3)  | –1625 (6)  | –119 (2)  | 4,250           | 2267         | 8406         | 760          | –584         | 1289         | –74          |
| C(2)  | 3323 (3)  | –2724 (6)  | 869 (2)   | 4,827           | 2039         | 8076         | 909          | –353         | 712          | 631          |
| C(3)  | 2672 (3)  | –2404 (5)  | 1658 (2)  | 4,694           | 2499         | 7594         | 693          | 134          | 398          | –10          |
| C(4)  | 907 (3)   | –1003 (6)  | 1441 (2)  | 4,395           | 2644         | 7978         | 608          | –104         | 929          | –588         |
| C(9)  | 306 (2)   | –1144 (5)  | –408 (1)  | 3,718           | 2004         | 6173         | 608          | –349         | 832          | –832         |
| F(1)  | 2764 (2)  | –1957 (5)  | –893 (1)  | 6,797           | 3440         | 10555        | 1090         | –233         | 2329         | 2473         |
| H(22) | 4614 (36) | –3771 (73) | 1009 (18) | 4,266           |              |              |              |              |              |              |
| H(33) | 3481 (36) | –3178 (68) | 2372 (19) | 3,956           |              |              |              |              |              |              |
| H(44) | 502 (37)  | –1767 (68) | 2039 (18) | 4,005           |              |              |              |              |              |              |



Tableau 3 (suite)

|       | <i>x</i>  | <i>y</i>   | <i>z</i>  | <i>B<sub>i</sub></i> (Å <sup>2</sup> ) |
|-------|-----------|------------|-----------|--|
| H(22) | 4093 (24) | 4330 (51)  | 1829 (20) | 7,7                                    |
| H(33) | 4967 (23) | 4773 (52)  | 3875 (21) | 7,8                                    |
| H(44) | 4055 (25) | 2129 (60)  | 4569 (20) | 7,5                                    |
| H(55) | 2580 (24) | -1370 (52) | 4382 (19) | 7,4                                    |
| H(66) | 961 (26)  | -4197 (56) | 3237 (22) | 8,8                                    |
| H(77) | 149 (22)  | -4792 (49) | 1276 (19) | 6,8                                    |

en minimisant le facteur *R* calculé sur un petit nombre (40) de réflexions.

L'affinement par moindres carrés, portant à la fois sur les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes a été poursuivi

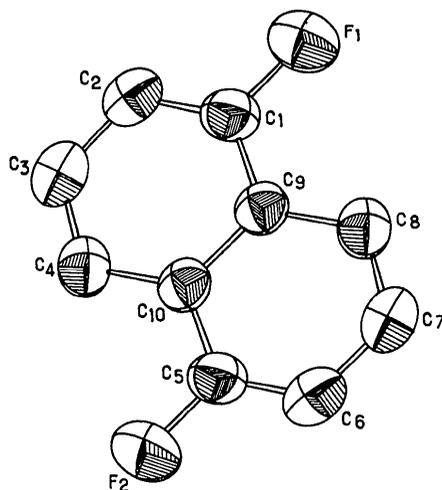


Fig. 4. Difluoro-1,5 naphthalène: ellipsoïde de délocalisation.

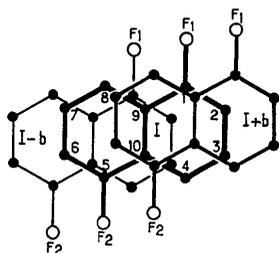
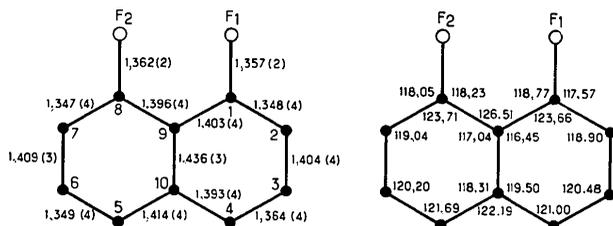
Fig. 5. Difluoro-1,5 naphthalène: recouvrement moléculaire suivant l'axe *b*.

Fig. 6. Difluoro-1,8 naphthalène: conformation moléculaire.

jusqu'à un facteur  $R=0,067$ .\* Les paramètres atomiques et les coefficients d'agitation thermique sont donnés au Tableau 3. La conformation de la molécule est donnée Fig. 6 et les projections de la structure suivant les axes *a* et *b* sont à la Fig. 7.

#### (b) Analyse de la structure

**Conformation moléculaire:** On retrouve la conformation générale de la molécule de naphthalène pur, mais affectée d'une déformation encore plus accentuée autour des atomes C(1) et C(8) liés aux fluors F(1) et F(2). En effet, la répulsion des fluors F(1) et F(2) entre eux, d'une part, et celle des fluors sur les carbones respectifs C(1) et C(8) d'autre part provoquent:

- une ouverture de l'angle C(1)-C(9)-C(8) qui atteint 126,51° et celle des angles C(9)-C(1)-C(2) et C(9)-C(8)-C(7) qui valent respectivement 123,66° et 123,71°;

- un allongement des distances carbone-fluor: C(1)-F(1) = 1,357 Å et C(8)-F(2) = 1,362 Å;

- une déformation en hélice du cycle naphthalène autour des carbones C(9) et C(10), les fluors se trouvant de ce fait écartés de part et d'autre du plan moyen d'une distance totale de 0,09 Å.

Les écarts des atomes par rapport au plan moyen de la molécule sont donnés au Tableau 4.

Tableau 4. Difluoro-1,8 naphthalène: écarts au plan moyen de la molécule (Å)

|         |         |         |         |
|---------|---------|---------|---------|
| C(1)    | C(2)    | C(3)    | C(4)    |
| +0,0117 | +0,0092 | -0,0104 | -0,0104 |
| C(5)    | C(6)    | C(7)    | C(8)    |
| +0,0123 | +0,0060 | -0,0051 | -0,0144 |
| C(9)    | C(10)   | F(1)    | F(2)    |
| +0,0008 | +0,0002 | +0,0268 | -0,0636 |

L'équation du plan moyen de la molécule, calculé sur les atomes de carbone et référencé dans le système orthonormé *xyz'* centré sur l'origine est:  $-0,7425x + 0,6259y + 0,2385z' - 1,4100 = 0$ .

La déformation du cycle naphthalène s'accompagne d'une forte agitation des atomes de fluor dans la direction perpendiculaire au plan de la molécule comme le montre la projection des ellipsoïdes de délocalisation des atomes (Fig. 8). Par contre, la délocalisation des atomes dans le plan de la molécule reste faible. On peut remarquer également l'absence de densité électronique importante sur les positions 44 et 55, ce qui laisse penser à l'inexistence de mouvement de retourne-

\* Les listes des facteurs de structure pour les deux composés ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30804: 22 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

ment moléculaire autour des axes  $A_1$  et  $A_2$  de la molécule.

*Arrangement cristallin:* Les molécules forment de véritables feuillets parallèles au plan (001), dont l'épaisseur correspond pratiquement à la dimension de la molécule dans la direction C(9)–C(10). A l'intérieur de chaque feuillet, les molécules se déduisent les unes des autres par les axes hélicoïdaux, les contacts entre molécules homologues sont relativement lâches (Tableau 5).

La cohésion entre feuillets est assurée par des contacts de van der Waals assez faibles comme le montrent les liaisons suivantes:  $F(I, 1) \cdots F(II, 2) = 3,387$ ,  $F(I, 1) \cdots H(II, 77) = 3,187$ ,  $F(I, 2) \cdots H(IV - b - c, 55) = 2,833$ ,  $H(I, 44) \cdots F(IV, 1) = 2,806$ ,  $H(I, 55) \cdots F(IV - b, 2) = 2,833$  Å.

## Discussion

Dans les deux structures cristallines, le caractère fortement électronégatif des atomes de fluor se fait nettement représenter par des déformations du cycle naphthalène et un allongement sensible de la liaison carbone-fluor. Cette déformation est plus accentuée dans le cas du difluoro-1,8 naphthalène, où, par ailleurs, on observe un effet supplémentaire de répulsion mutuelle des fluors, du fait de leur proximité.

La cohésion cristalline qui dépend surtout des interactions et des arrangements intermoléculaires est, dans les deux cas, assez faible: ceci explique les faibles points de fusion de ces dérivés et leur sublimation facile. Les coefficients de compacité cristalline calculés à partir

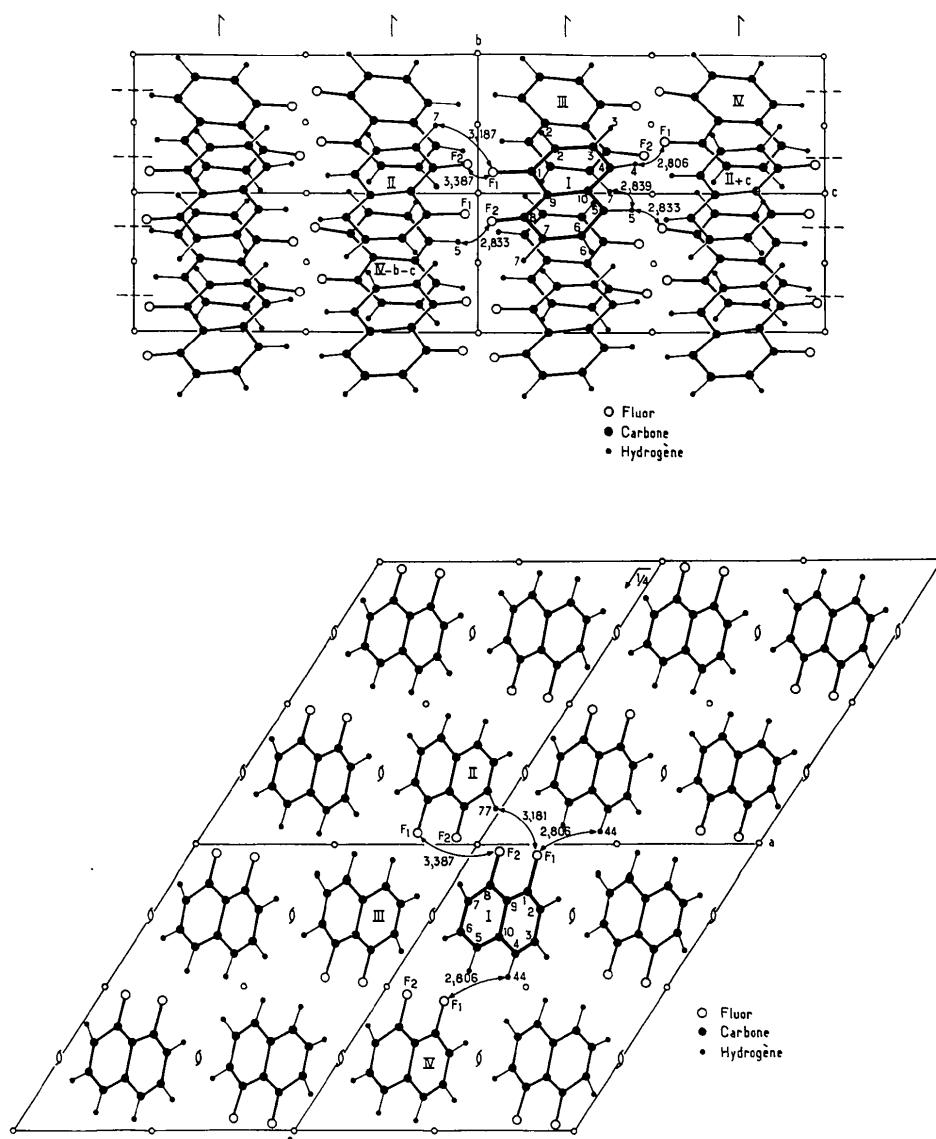


Fig. 7. Difluoro-1,8 naphthalène: projections de la structure cristalline suivant les axes  $a$  et  $b$ .

Tableau 5. Les contacts entre molécules homologues (Å)

|                            |       |                            |       |
|----------------------------|-------|----------------------------|-------|
| H(I, 22) ··· C(III + a, 1) | 3,191 | F(I, 1) ··· H(III + a, 33) | 2,730 |
| H(I, 22) ··· C(III + a, 2) | 3,009 | C(I, 5) ··· H(III, 77)     | 2,971 |
| H(I, 22) ··· C(III + a, 3) | 3,060 | C(I, 6) ··· H(III, 77)     | 3,093 |
| H(I, 33) ··· C(III + a, 1) | 2,991 | C(I, 7) ··· H(III, 66)     | 3,123 |
| F(I, 1) ··· C(III + a, 3)  | 3,600 | H(I, 55) ··· H(III, 77)    | 2,842 |

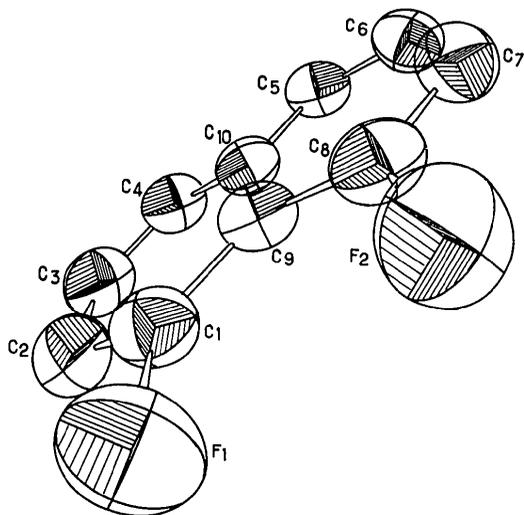


Fig. 8. Difluoro-1,8 naphthalène: ellipsoïde de délocalisation.

des incréments de volume (Kitaigorodskii, 1962), sont respectivement pour le difluoro-1,5 naphthalène de  $k=0,730$  et pour le difluoro-1,8 naphthalène de  $k=0,729$ .

L'existence des mouvements moléculaires, décelée par l'étude de résonance magnétique nucléaire, ne peut être interprétée et ceci, compte tenu de nos résultats de structure, que par les possibilités suivantes :

– dans le difluoro-1,5 naphthalène, le seul type de mouvement de retournement moléculaire serait celui s'effectuant autour de l'axe binaire  $A_1$ , perpendiculaire

au plan de la molécule. L'examen des orientations des ellipsoïdes de délocalisation thermique semble en faveur de cette hypothèse.

– dans le cas du difluoro-1,8 naphthalène, il ne semble pas exister même à température ambiante, des mouvements de réorientation complète de la molécule. En effet, le seul type de mouvement de réorientation envisageable, serait celui autour de l'axe  $A_3$ , pour lequel l'encombrement stérique est maximum. Par contre, l'examen des ellipsoïdes de délocalisation des fluors montre une possibilité de mouvements de libération d'amplitude notable des fluors dans la direction perpendiculaire au plan de la molécule.

#### Références

- CAZEAUX, C. (1972). Thèse Bordeaux.  
 CHANH, N. B., DUFOURCQ, J., HAGET, Y. & LEMANCEAU, B. (1973). Premier Congrès Européen de Cristallographie, Bordeaux.  
 CHANH, N. B. & HAGET, Y. (1972). *Acta Cryst.* B28, 3400–3404.  
 CHANH, N. B., HAGET, Y., LEROY, F. & HANNOTEUX, F. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1469–1473.  
 CHEZEAU, N. (1971). Thèse Bordeaux.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1957). *Acta Cryst.* 10, 504–508.  
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1963). *Acta Cryst.* 16, 969–975.  
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* 21, 849–859.  
 KITAIGORODSKII, A. I. (1962). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.  
 LAUER, O., STEHLIK, D. & HAUSSER, K. H. (1972). *J. Magn. Resonance*, 6, 524–532.  
 LOYZANCE, P. (1973). Thèse Bordeaux.  
 LOYZANCE, P., PINEAU, P. & LASCOSBE, J. (1973). Premier Congrès Européen de Cristallographie. Bordeaux,