

Structure Cristalline et Moléculaire de la *m*-Nitro *N,N*-Diméthyl Aniline

PAR Y. DELUGEARD ET J. C. MESSEGER

Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale, E.R.A. au CNRS n° 015, Université de Rennes, 35031-Rennes Cedex, France

(Reçu le 9 avril 1975, accepté le 29 avril 1975)

m-Nitro-*N,N*-diméthylaniline is monoclinic with $a=8.02$ (1), $b=11.66$ (2), $c=10.62$ (2) Å, $\beta=120.31$ (20)°, $Z=4$ and space group $P2_1/c$. The crystal structure was refined by full-matrix least-squares analysis to $wR=0.09$ for 969 reflexions measured on a CAD-3 Nonius automatic diffractometer. The molecule is not planar: NO₂ and N(CH₃)₂ groups are rotated by about 10° from the phenyl ring.

Introduction

La *m*-nitro *N,N*-diméthyl aniline fait partie de ces composés comportant à la fois des groupements très électropositifs et des groupements très électronégatifs. Ils possèdent donc un nuage électronique facilement déformable sous l'effet de la moindre perturbation et peuvent présenter ainsi des propriétés optiques remarquables.

Ils donnent par exemple presque toujours des effets de fluorescence. Ils peuvent aussi être utilisés comme doubleurs de fréquence (Messager & Delugeard, 1974; Delugeard, 1975) s'ils cristallisent dans un système non centré et cette propriété est connue pour être très importante dans les phénomènes de transport d'énergie. Enfin ils peuvent présenter des effets 'compteur quantique' comme dans le cas de la molécule étudiée. Cette dernière propriété est remarquable pour un composé purement organique et demanderait à être étudiée ultérieurement d'une façon plus approfondie.

Partie expérimentale

La *m*-nitro *N,N*-diméthyl aniline cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir de clichés de Bragg et de Weissenberg.

Données cristallographiques

$a=8,02$ (1), $b=11,66$ (2), $c=10,62$ (2) Å, $\beta=120,31$ (20)°. Groupe spatial $P2_1/c$, $Z=4$. Coefficient linéaire d'absorption pour le rayonnement Mo $K\alpha$: $\mu=1,02$ cm⁻¹. Densité calculée: 1,29 g cm⁻³.

Enregistrement des intensités

1648 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à trois cercles Enraf-Nonius. Les intensités ont été enregistrées en employant la radiation Mo $K\alpha$ et la méthode de balayage $\theta/2\theta$ ($\theta_{\text{MAX}}=30^\circ$, largeur de balayage: 1,10°). La mesure périodique de deux réflexions de contrôle n'a révélé, au cours du temps, que des variations statistiques de leur intensité. Les rangées de réflexions nulles

situées aux grands angles de Bragg, ainsi que les réflexions pour lesquelles $\sigma(I)/I > 0,5$ n'ont pas été introduites dans les calculs et c'est finalement 969 réflexions qui ont été utilisées. Le cristal étant de dimensions suffisamment réduites et le coefficient linéaire d'absorption pour la radiation Mo $K\alpha$ étant faible il n'a pas été nécessaire d'effectuer des corrections d'absorption sur les mesures et les intensités n'ont donc été corrigées que des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Détermination de la structure

La structure a été résolue à l'aide de la version modifiée (septembre, 1972) de *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971; Declerq, Germain, Main & Woolfson, 1973).

Les facteurs d'échelle et de température globaux ($K=1,23$, $B_G=3,0$ Å) ont été calculés par la méthode

Tableau 1. Moyennes statistiques et distribution des facteurs de structure normalisés

	Ex-péri-mental	Théorique	
		Centro-symétrique	Non centrosymétrique
$\langle E \rangle$	0,734	0,798	0,886
$\langle E^2 - 1 \rangle$	1,000	0,968	0,736
% $ E > 1$	31,9	31,7	36,8
% $ E > 2$	4,8	4,6	1,8
% $ E > 3$	0,30	0,30	0,01

Tableau 2. Réflexions de départ et leurs phases

(1) Réflexion déterminée par la relation \sum_1			E	φ
	4	4 - 4	1,92	0
(2) Réflexions fixant l'origine	2	1 - 3	3,95	0
	2	1 - 2	3,40	0
	3	2 4	2,61	0
(3) Autres réflexions choisies dans l'ensemble de départ	2	2 - 2	4,10	0 ou π
	3	3 - 4	2,86	0 ou π
	1	4 7	2,55	0 ou π
	1	4 2	2,28	0 ou π

de la droite de Wilson déterminée par moindres carrés et les facteurs de structure ont alors été normalisés. Dans ces conditions, les moyennes statistiques calculées se révèlent être en accord satisfaisant avec les valeurs théoriques valables pour un groupe spatial centrosymétrique. Ces statistiques sont données dans le Tableau 1.

140 réflexions pour lesquelles $E > 1,44$ ont été introduites. La méthode de la multisolution nous a conduit à l'ensemble de réflexions de départ du Tableau 2, obtenant ainsi 16 solutions dont les figures de mérite varient dans les limites suivantes:

	ABS FOM = A	PSI ZERO = B	RESID = C	COM- BINED FOM
Valeur MAX	1,1055	1996	42,51	2,57
Valeur MIN	0,6631	1044	25,57	0,72
avec				

COMBINED FOM =

$$\frac{A - A_{\text{MIN}}}{A_{\text{MAX}} - A_{\text{MIN}}} + \frac{B_{\text{MAX}} - B}{B_{\text{MAX}} - B_{\text{MIN}}} + \frac{C_{\text{MAX}} - C}{C_{\text{MAX}} - C_{\text{MIN}}}$$

Nous avons calculé les synthèses des E dans l'ordre décroissant des valeurs du COMBINED FOM et c'est la quatrième qui a permis de localiser la molécule correspondant aux figures de mérite suivantes:

ABS FOM	PSI ZERO	RESID	COM- BINED FOM
1,1055	1727	25,57	2,28

Cette solution correspond donc au ABS FOM maximum et au RESID minimum mais par contre le PSI ZERO est l'un des plus élevés (le troisième).

Il est cependant remarquable de constater que les 12 pics les plus forts apparus sur cette densité électronique initiale se sont révélés être les 12 atomes autres que ceux d'hydrogène de la molécule. Notons également que toutes les tentatives effectuées avec l'ancienne version de *MULTAN* ont été infructueuses.

Deux remarques peuvent être faites pour essayer d'expliquer ce phénomène:

D'une part la pente de la droite de Wilson, et donc le facteur de température global de la molécule, a été déterminée par moindres carrés. En effet la nouvelle version du programme *MULTAN* inclut ce calcul et apporte donc une nette amélioration par rapport à la précédente détermination empirique. Ainsi dans notre cas le facteur de température global est passé de la valeur de $4,0 \text{ \AA}^2$ à celle de $3,0 \text{ \AA}^2$, ce qui entraîne des variations non négligeables dans les valeurs des facteurs de structure normalisés E_{hkl} . Ceci a été facilement vérifié par la comparaison des moyennes statistiques entre les deux séries de E_{hkl} .

D'autre part le processus de convergence a été amélioré dans la dernière version de *MULTAN*.

Nous avons également cherché à placer la molécule,

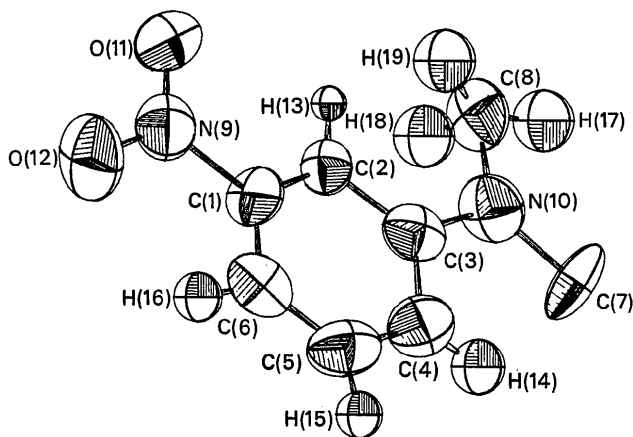


Fig. 1. Structure moléculaire de la *m*-nitro *N,N*-diméthylaniline (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes de vibration thermique sont représentés avec une probabilité de 50%.

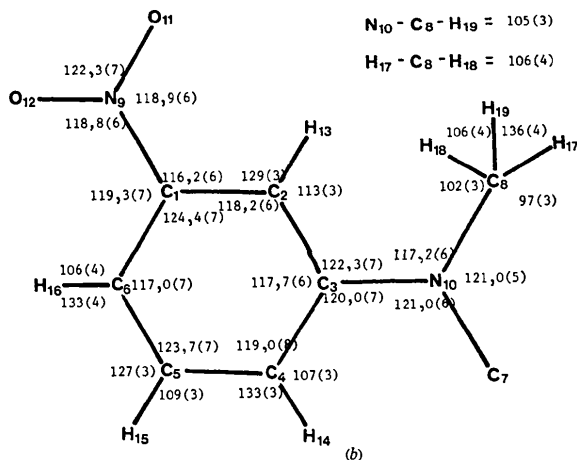
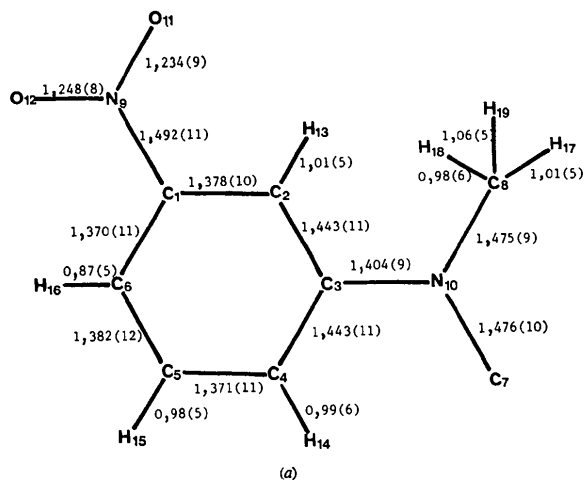


Fig. 2. (a) Distances interatomiques (en Å). Ecart type moyen $\sigma = 0,010 \text{ \AA}$. Pour les liaisons faisant intervenir un atome d'hydrogène $\sigma = 0,054 \text{ \AA}$. (b) Angles de valence (en °). Ecart type moyen $\sigma = 0,6^\circ$. Pour les angles faisant intervenir un atome d'hydrogène $\sigma = 3^\circ$.

considérée plane et rigide, à partir du calcul des énergies d'origine van der Waals (Messenger & Sanquer, 1974). Bien que nous ayons six degrés de liberté à considérer, le programme a convergé très vite vers une solution relativement voisine de celle obtenue par les

méthodes directes mais le modèle adopté pour la molécule s'est avéré incorrect puisqu'en fin d'affinement nous voyons que la molécule n'est pas plane. L'affinement par moindres carrés a divergé ce qui peut s'expliquer par la théorie même des moindres carrés, l'écart étant trop important entre les solutions initiale et finale.

Affinement de la structure

Pour tous les calculs d'affinement concernant cette structure nous avons utilisé une version légèrement modifiée du programme de moindres carrés *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962).

Un affinement préliminaire avec les 12 atomes autres que ceux d'hydrogène et portant sur 689 réflexions a fait passer en deux cycles d'affinement le facteur R de 0,36 à 0,24.

Quelques cycles d'affinement avec des facteurs de température isotropes ont conduit à un facteur $R=0,17$. En introduisant des facteurs de températures anisotropes, nous sommes arrivés à une valeur de $R=0,13$.

Une série différence tridimensionnelle a permis de localiser les quatre atomes d'hydrogène directement liés au cycle benzénique.

A ce stade de l'affinement nous avons introduit un schéma de pondération qui a été conservé jusqu'à la fin de l'affinement.

$$W^{-1} = \sigma^2(|F_o|) = \frac{1}{N} \frac{F_o^2}{4I^2} \left(CN + B + \frac{I^2}{400} \right)$$

où CN représente le nombre total de coups collectés durant le balayage, B est la somme de coups collectés durant la mesure des bruits de fond de part et d'autre de la réflexion, I l'intensité nette et N le nombre de cycles de mesures de la réflexion.

Une deuxième série différence tridimensionnelle a alors permis de localiser les trois atomes d'hydrogène de l'un des groupements méthyle. Après affinement des positions de ces trois derniers atomes, il n'a pas été possible de localiser les trois atomes d'hydrogène de l'autre groupement méthyle. Les valeurs finales des facteurs R sont égales à :

$$R_1 = \frac{\sum W|F_o - F_c|}{\sum W|F_o|} = 0,094$$

$$R_2 = \left| \frac{\sum W^2|F_c - F_o|^2}{\sum W^2 F_o^2} \right|^{1/2} = 0,090$$

Les coordonnées finales et les facteurs de température anisotropes sont donnés dans le Tableau 3 pour les atomes autres que ceux d'hydrogène, et dans le Tableau 4 pour ceux d'hydrogène (facteurs de température isotropes).*

* Une liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31105 (9 pp.)). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à : The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

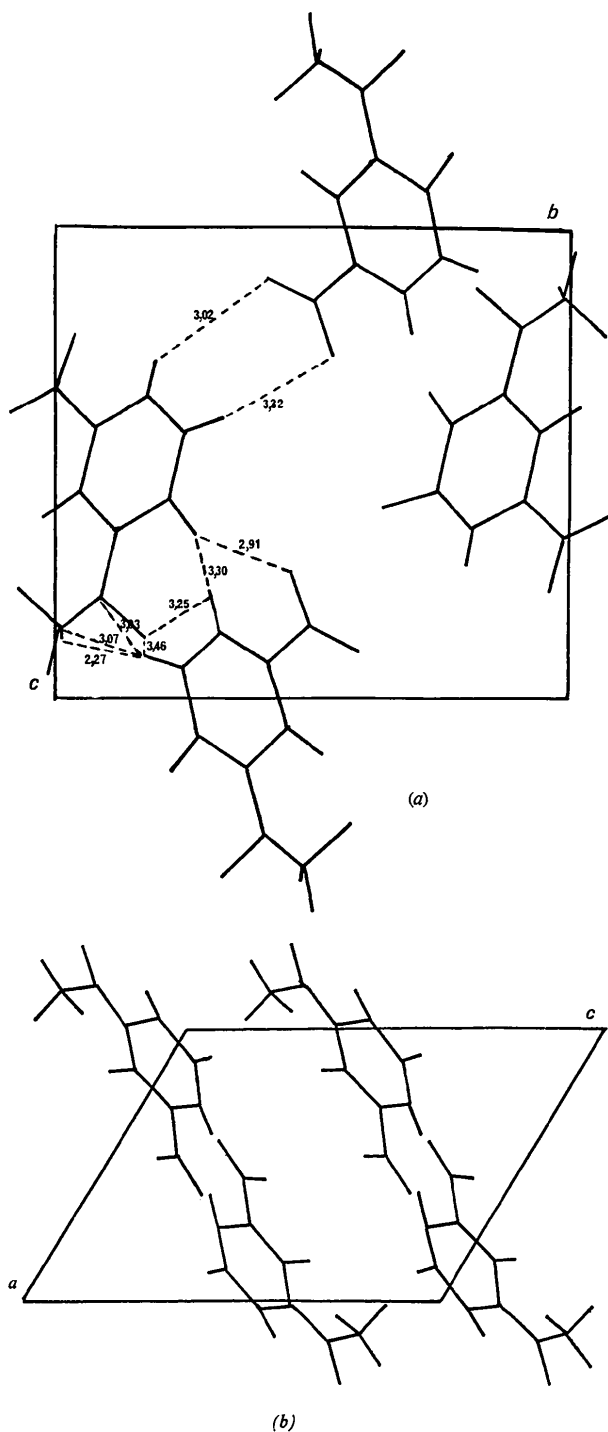


Fig. 3. (a) Projection de la structure dans le plan bc . (b) Projection de la structure dans le plan ac .

Tableau 3. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique ($\times 10^5$)
$$T = \exp [-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + 2b_{12}hk + 2b_{13}hl + 2b_{23}kl)].$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>b</i> ₁₁	<i>b</i> ₂₂	<i>b</i> ₃₃	<i>b</i> ₁₂	<i>b</i> ₁₃	<i>b</i> ₂₃
C(1)	0,71032 (94)	0,08181 (66)	0,42498 (77)	2484 (206)	910 (81)	1395 (114)	-226 (101)	-851 (129)	-213 (79)
C(2)	0,84619 (91)	0,04828 (55)	0,56416 (67)	2018 (151)	793 (69)	1206 (106)	-2 (93)	787 (110)	-26 (64)
C(3)	1,01239 (101)	0,12089 (65)	0,64670 (78)	2962 (214)	873 (79)	1679 (118)	239 (102)	1626 (141)	35 (85)
C(4)	1,02610 (97)	0,22408 (66)	0,57739 (86)	3396 (255)	976 (87)	1880 (134)	-121 (117)	1137 (154)	-270 (96)
C(5)	0,88062 (122)	0,24946 (65)	0,43898 (86)	4155 (270)	800 (71)	2181 (143)	-157 (130)	1848 (168)	117 (92)
C(6)	0,72057 (108)	0,18066 (75)	0,35945 (76)	3121 (229)	1045 (90)	1678 (121)	478 (118)	1251 (142)	226 (92)
C(7)	1,31823 (96)	0,17416 (64)	0,87553 (71)	2607 (192)	1474 (91)	1853 (134)	-1243 (123)	492 (128)	-693 (91)
C(8)	1,13297 (89)	-0,01126 (60)	0,85482 (61)	2942 (194)	1360 (80)	1023 (98)	81 (107)	484 (117)	-28 (78)
N(9)	0,54009 (86)	0,00462 (61)	0,34468 (70)	2679 (175)	1153 (75)	1661 (105)	39 (110)	1016 (115)	-282 (84)
N(10)	1,15980 (80)	0,09298 (55)	0,78840 (60)	3271 (178)	1213 (65)	1408 (91)	172 (98)	953 (110)	253 (77)
O(11)	0,54395 (68)	-0,09132 (45)	0,39514 (55)	3425 (152)	936 (51)	2257 (90)	-308 (75)	1179 (95)	-72 (61)
O(12)	0,39977 (69)	0,03878 (48)	0,22770 (51)	3150 (137)	1938 (73)	1332 (78)	106 (89)	201 (89)	193 (63)

Tableau 4. Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes des atomes d'hydrogène

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(13)	0,8500 (72)	-0,0229 (40)	0,6192 (52)	1,73 (1,46)
H(14)	1,1351 (69)	0,2687 (47)	0,6534 (56)	4,12 (1,46)
H(15)	0,9098 (59)	0,3222 (47)	0,4081 (51)	3,04 (1,49)
H(16)	0,6032 (63)	0,1943 (44)	0,2884 (54)	3,35 (1,47)
H(17)	1,2575 (70)	-0,0055 (33)	0,9510 (54)	5,36 (1,37)
H(18)	1,0311 (69)	0,0127 (42)	0,8745 (52)	5,38 (1,33)
H(19)	1,0691 (63)	-0,0715 (41)	0,7690 (54)	5,46 (1,35)

Description de la structure

La Fig. 1 montre la conformation de la molécule [programme ORTEP, Johnson (1965)] tandis que la Fig. 2 donne les distances interatomiques et les angles de valence. Les valeurs des distances interatomiques sont relativement conformes aux valeurs de la littérature. Ainsi, la valeur moyenne 1,398 Å de la distance C-C dans le cycle benzénique, est pratiquement égale à la valeur généralement admise de 1,397 Å. Les distances C-H allant de 0,87 Å à 1,06 Å (valeur moyenne: 0,99 Å, écart type moyen: 0,05 Å) varient dans des limites raisonnables. L'examen de la conformation moléculaire montre une anisotropie d'agitation thermique beaucoup plus importante pour l'atome de carbone C(7) que pour l'atome de carbone C(8). Nous avons déjà remarqué que le facteur de température isotrope de l'atome C(7) était plus élevé que celui de l'atome C(8). (A la fin de l'affinement, mené avec des facteurs de température isotropes, les facteurs de température pour les atomes C(7) et C(8) valent respectivement 5,43 et 4,43 Å².) On peut donc admettre que les atomes d'hydrogène liés à l'atome C(7) s'agitent plus que ceux de l'atome C(8) et sont donc plus délocalisés, ce qui peut expliquer que la série différence finale n'ait pas permis de positionner les trois atomes d'hydrogène du groupement méthyle correspondant. L'équation du plan moyen du cycle benzénique s'écrit:

$$-0,7840X + 0,4982Y + 0,3703Z + 0,7558 = 0$$

où *X*, *Y* et *Z* sont exprimés en Å par rapport à un système d'axes orthogonaux parallèles à **a**, **b** et **c***.

Les écarts à ce plan moyen des atomes du cycle

benzénique sont: C(1) 0,0067; C(2) -0,0016; C(3) -0,0054; C(4) 0,0080; C(5) -0,0027; C(6) -0,0052 Å. Ces résultats confirment la planéité du cycle benzénique. Les écarts à ce plan moyen des autres atomes de la molécule sont: C(7) -0,1302; C(8) -0,0607; N(10) 0,0070; N(9) -0,0053; O(11) 0,1929; O(12) -0,1973 Å.

On peut considérer que les deux atomes d'azote sont situés dans le plan du cycle benzénique mais les deux atomes de carbone du groupement méthyle et les deux atomes d'oxygène ne le sont pas.

L'angle entre le plan du groupement NO₂ et celui du cycle benzénique est en effet de 10,35° tandis que l'angle entre le plan du groupement NCC et celui du cycle benzénique est de 8,26°. Cette conformation peut être comparée à celle observée pour la molécule de dinitro-3,5 pyridine où un groupement NO₂ est coplanaire alors que l'autre fait un angle de 7,0° (Destro, Pilati & Simonetta, 1974).

Les Figs. 3(a) et 3(b) montrent respectivement les projections de la structure dans les plans *bc* et *ac*. En outre, la Fig. 3(a) donne les principales distances intermoléculaires. Les longueurs de ces liaisons intermoléculaires peuvent être considérées comme normales: 2,27 Å pour une liaison H-H, de 3,03 à 3,46 Å pour les liaisons C-H. La cohésion du cristal est due aux forces de van der Waals.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORFLS. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- DECLERO, J. P., GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1973). *Acta Cryst.* A29, 231-234.
- DELUGEARD, Y. (1975). *Cryst. Struct. Commun.* Sous presse.
- DESTRO, R., PILATI, T. & SIMONETTA, M. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2071-2073.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368-376.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- MESSAGER, J. C. & DELUGEARD, Y. (1974). *Cryst. Struct. Commun.* 3, 391-396.
- MESSAGER, J. C. & SANQUER, M. (1974). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 26, 373-380.