

Table 2. *Interatomic distances in Ti₂Ni*

Atom	Bond	Number of bonds	Distance
Ni	Ni-Ni	3	2.87 ± 0.04 Å
	Ni-Ti	3	2.49 ± 0.02
	Ni-Ti	3	2.57 ± 0.05
	Ni-Ti	3	2.91 ± 0.05
		12	
Ti	Ti-Ni	2	2.57 ± 0.05
	Ti-Ti	2	2.93 ± 0.02
	Ti-Ti	8	2.95 ± 0.05
		12	
Ti	Ti-Ni	2	2.57 ± 0.05
	Ti-Ni	2	2.91 ± 0.05
	Ti-Ti	2	2.93 ± 0.02
	Ti-Ti	6	2.95 ± 0.05
		12	
Ti	Ti-Ni	6	2.49 ± 0.02
	Ti-Ti	6	2.93 ± 0.00
		12	

whereas the actual distances are 2.49 ± 0.02 , 2.57 ± 0.05 and 2.91 ± 0.05 Å, with an average of $2.6(6)$ Å, since there are equal numbers of each type. The close approach indicates an increased tendency towards covalency between titanium and nickel atoms. Pauling

(1947) and Hume-Rothery & Coles (1954) have discussed this behaviour with particular reference to the transition metals. The strength of the Ti-Ni bond is consistent with the large Ni-Ni distance, since each group of 4 nickel atoms is completely surrounded by titanium atoms.

This work forms part of a project that is supported by the Defence Research Board of Canada (7510-27), and by the International Nickel Company of Canada, Limited.

References

- DUWEZ, P. & TAYLOR, J. L. (1950). *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs.* **188**, 1173.
 HUME-ROTHERY, W. & COLES, B. R. (1954). *Advances in Physics*, **3**, 149.
International Tables for X-ray Crystallography (1952). Birmingham: Kynoch Press.
 LAVES, F. & WALLBAUM, H. J. (1939). *Naturwiss.* **27**, 674.
 PAULING, L. (1947). *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 542.
 ROSTOKER, W. (1952). *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs.* **194**, 209.
 YURKO, G. A., BARTON, J. W. & PARR, J. GORDON (1958). *Transactions of the Metallurgical Society of Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs.* **212**, 698.

Acta Cryst. (1959). **12**, 911

Structure Cristalline du Cyano-9-Anthracène

PAR M^{LE} H. RABAUD ET J. CLASTRE

Laboratoire de Minéralogie et de Rayons X, Faculté des Sciences, Université de Bordeaux, France

(Reçu le 21 mars 1959)

The structure of 9-cyano-anthracene has been determined from rotation and retigraph diagrams. Space group $P2_12_12_1$, axial lengths $a = 17.1$, $b = 15.1$, $c = 3.93$ Å; four molecules per cell, X-ray density 1.30 g.cm.^{-3} . All carbon and nitrogen positions have been determined. The anthracene portion of the molecule is found deformed from regularity in a very similar way as in anthracene. The CN group has normal internal CN distance (1.15 Å) and lies rather close to the central C of the anthracene group (CC = 1.43 Å). The isomorphous Br-9-methyl-10 anthracene is under study.

Introduction

Le Cyano-9-anthracène $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHC}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ fait partie d'une série de dérivés anthracéniques substitués en 9-10, préparés au Laboratoire de Chimie Organique du Professeur R. Calas de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Nous avons remarqué que le Cyano-9-anthracène présente la même maille et le même groupe spatial que le Bromo-9-méthyl-10-anthracène:

Cyano-9-anthracène

$a = 17,1$ Å
 $b = 15,1$
 $c = 3,93$
 $P2_12_12_1$

Bromo-9-méthyl-10-anthracène

$a = 17,6$ Å
 $b = 16,2$
 $c = 3,98$
 $P2_12_12_1$

Cette identité faisant prévoir une similitude de structure, et par là-même une similitude des champs de forces de Van der Waals qui unissent les molécules les unes aux autres dans le cristal, nous avons pensé

qu'il y avait là un problème intéressant du point de vue chimique et nous nous sommes attachés à résoudre l'une et l'autre structures.

Les résultats que nous présentons ici, sont ceux relatifs à la structure du Cyano-9-anthracène.

Partie expérimentale

Maille et groupe spatial

Le Cyano-9-anthracène cristallise dans l'hémiédrie énantiomorphe du système orthorhombique. Il se présente sous la forme de longues aiguilles jaunes bien cristallisées.

Les dimensions de la maille ont été déterminées à partir du cliché d'un cristal tournant autour de sa direction d'allongement (rangée [001]), avec la radiation $K\alpha$ du Cuivre.

$$\begin{aligned} a &= 17,15 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 15,11 \pm 0,02 \\ c &= 3,93 \pm 0,01 \end{aligned}$$

Le groupe spatial est $P2_12_12_1$.

La maille contient 4 molécules, et la densité calculée est $d_c = 1,30 \text{ g.cm.}^{-3}$.

Mesures des intensités

Les intensités ont été obtenues par mesure photométrique des taches de diffraction données par des aiguilles cristallines d'une section voisine de $0,2 \times 0,2 \text{ mm.}$, tournant autour de leur direction d'allongement [001]. Ces aiguilles étaient placées sur un rétigraphe de de Jong, muni d'un dispositif intégrant, permettant de photographier plan par plan tout l'espace réciproque.

Nous avons ainsi étudié et dépouillé deux séries de rétigrammes faits avec deux aiguilles cristallisées dans des conditions totalement différentes (procédé de préparation du Cyano-9-anthracène différent, solvant différent, etc. ...).

La mesure des intensités de ces taches de diffraction a été faite par comparaison visuelle avec une échelle d'intensités. Ces intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation (Gay, 1954). Nous avons ainsi obtenu deux séries de valeurs des facteurs de structure, à partir desquelles nous avons calculé les fonctions de Patterson à l'aide du photosommateur harmonique de von Eller (1951).

Le calcul a montré que l'absorption du cristal était pratiquement constante pour toutes les taches mesurées.

Méthode de détermination de la structure de départ

Etude de la projection suivant la direction [001]

L'examen approfondi de la projection de la fonction de Patterson suivant la direction [001] nous a permis

de préciser exactement l'orientation des cycles benzéniques et approximativement la position des centres des molécules de Cyano-9-anthracène.

L'orientation des cycles benzéniques a été déterminée par les positions respectives des pics de la fonction de Patterson d'un cycle hexagonal, bien visibles au voisinage de l'origine de la fonction de Patterson.

La position des centres des molécules a été prévue par le fait qu'on retrouve dans la maille, des fonctions de Patterson d'une molécule de Cyano-9-anthracène, mais plus ou moins superposées. Néanmoins, quelques essais préliminaires nous ont permis de bien préciser les positions de ces centres.

Une fois fixé en position et orientation le cycle benzénique central de chacune des molécules, il restait trois hypothèses pour placer les deux autres cycles de part et d'autre du noyau central:

— la première hypothèse, telle que toutes les molécules soient allongées parallèlement à Oy , a pu être éliminée immédiatement après examen de la fonction de Patterson synthétique obtenue par l'appareil analogue de Robertson.

— les deux autres hypothèses, telles que par exemple une molécule donnée soit allongée à $+60^\circ$ ou -60° de Oy , ont fourni des fonctions de Patterson synthétiques semblables à la fonction de Patterson expérimentale. Nous avons donc été obligés de calculer les signes des facteurs de structure, relatifs uniquement aux noyaux anthracéniques, dans ces deux hypothèses. Les transformées de Fourier des facteurs de structure observés, affectés des deux séries de signes, ont montré que seule, l'une des deux dernières possibilités, laissait apparaître des zones de densité électronique positive à la place du radical CN. Un calcul des signes, relatifs à la molécule de Cyano-9-anthracène complète, a fait apparaître nettement ces deux atomes, ce qui confirmait la structure envisagée.

Le facteur de reliabilité R , ($R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$), correspondant à la projection de cette structure de départ (sans considérer l'agitation thermique), était: $R = 0,34$.

L'application d'un facteur thermique global, déterminé par une méthode analogue à la méthode de Wilson, a permis d'abaisser la valeur de ce facteur R à la valeur: $R = 0,25$.

Etude de la projection suivant la direction [010]

Cette projection a été rapidement résolue en partant des données de l'hypothèse définitive établie sur la projection suivant la direction [001], et de l'interprétation de la fonction de Patterson. Nous avons utilisé la méthode de comparaison de projections de fonctions de Patterson synthétiques données par l'appareil de Robertson, avec la projection de la fonction de Patterson expérimentale (transformée de Fourier calculée avec les intensités observées).

Le facteur de reliabilité R de cette projection de la structure de départ était voisin de 0,30.

Méthode de raffinement de la structure

Le raffinement de ces deux projections a été effectué en suivant les méthodes que nous avons expérimentées au Laboratoire (Clastre, 1958).

Nous avons calculé, pour la projection suivant la direction [001], une cinquantaine de fonctions différence, chacune d'elles ne différant de la précédente que par un léger déplacement d'un seul atome ou une modification de l'agitation thermique globale. A la fin de ce raffinement nous avons pu corriger l'extinction secondaire affectant les taches intenses.

Le facteur de reliabilité a été ainsi abaissé à la valeur (pour les seules taches observées): $R=0,12$.

Pour la projection suivant la direction [010], une trentaine de fonctions différence a été nécessaire. On a abaissé le facteur de reliabilité, pour les seules taches observées, à la valeur: $R=0,15$.

Cette valeur de R , moins bonne pour cette projection, que pour la projection suivant la direction [001], provient du fait que les mesures expérimentales des

intensités des taches $h0l$ sont moins précises que celle des taches $hk0$. En effet, toutes les taches $hk0$, étant rassemblées sur un même rétigramme, sont homogènes; au contraire, les taches $h0l$ ont été mesurées sur des rétigrammes différents (une rangée par plan $hk1, hk2, hk3$, etc. ...).

Résultats

Les positions définitives des atomes sont données dans le Tableau 1.

L'agitation thermique trouvée est isotrope et identique pour tous les atomes. Son coefficient de Debye-Waller est: $B=4,34 \text{ \AA}^{-2}$, ce qui correspond à un écart quadratique moyen: $\sigma=0,22 \text{ \AA}$.

Les distances intra-moléculaires et les angles de liaisons sont indiqués dans le Tableau 2.

Tableau 1. Paramètres des atomes

	x/a $\pm 0,002$	y/b $\pm 0,002$	z/c $\pm 0,01$
C ₁	0,630	0,382	0,64
C ₂	0,670	0,450	0,80
C ₃	0,626	0,526	0,88
C ₄	0,547	0,532	0,82
C ₅	0,309	0,403	0,40
C ₆	0,270	0,334	0,23
C ₇	0,311	0,259	0,11
C ₈	0,390	0,248	0,145
C ₉	0,510	0,316	0,40
C ₁₀	0,428	0,463	0,60
C ₁₁	0,550	0,385	0,56
C ₁₂	0,507	0,462	0,67
C ₁₃	0,392	0,392	0,44
C ₁₄	0,430	0,316	0,315
C ₁₅	0,552	0,240	0,285
N	0,584	0,178	0,19

Tableau 2. Distances intra-moléculaires et angles de liaisons

Distances intra-moléculaires en Å

C ₉ -C ₁₁	1,40	C ₅ -C ₆	1,41
C ₁₁ -C ₁	1,41	C ₆ -C ₇	1,42
C ₁ -C ₂	1,39	C ₇ -C ₈	1,37
C ₂ -C ₃	1,41	C ₈ -C ₁₄	1,40
C ₃ -C ₄	1,38	C ₁₄ -C ₉	1,41
C ₄ -C ₁₂	1,39	C ₁₁ -C ₁₂	1,45
C ₁₂ -C ₁₀	1,38	C ₁₃ -C ₁₄	1,44
C ₁₀ -C ₁₃	1,37	C ₉ -C ₁₅	1,43
C ₁₃ -C ₅	1,44	C ₁₅ -N	1,15

Angles de liaisons

C ₁₁ -C ₁ -C ₂	124°	C ₁₀ -C ₁₃ -C ₁₄	125° 30'
C ₁ -C ₂ -C ₃	116°	C ₁₃ -C ₁₄ -C ₉	110° 55'
C ₂ -C ₃ -C ₄	122° 40'	C ₁₄ -C ₉ -C ₁₁	125° 40'
C ₃ -C ₄ -C ₁₂	120° 30'	C ₈ -C ₁₄ -C ₁₃	123° 10'
C ₄ -C ₁₂ -C ₁₁	119° 10'	C ₁₄ -C ₁₃ -C ₅	119° 5'
C ₁₂ -C ₁₁ -C ₁	116° 50'	C ₁₃ -C ₅ -C ₆	116° 50'
C ₉ -C ₁₁ -C ₁₂	119°	C ₅ -C ₆ -C ₇	121° 20'
C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₀	116° 40'	C ₆ -C ₇ -C ₈	123° 20'
C ₁₂ -C ₁₀ -C ₁₃	121° 30'	C ₇ -C ₈ -C ₁₄	116° 30'
C ₉ -C ₁₅ -N	175° 40'	C ₁₄ -C ₉ -C ₁₅	114° 30'

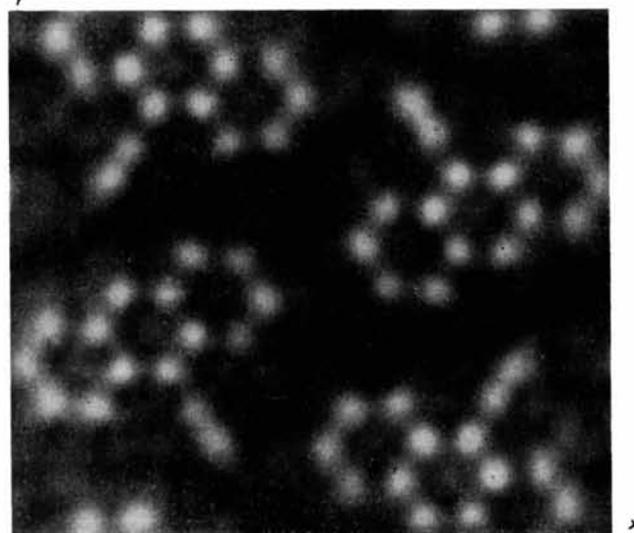
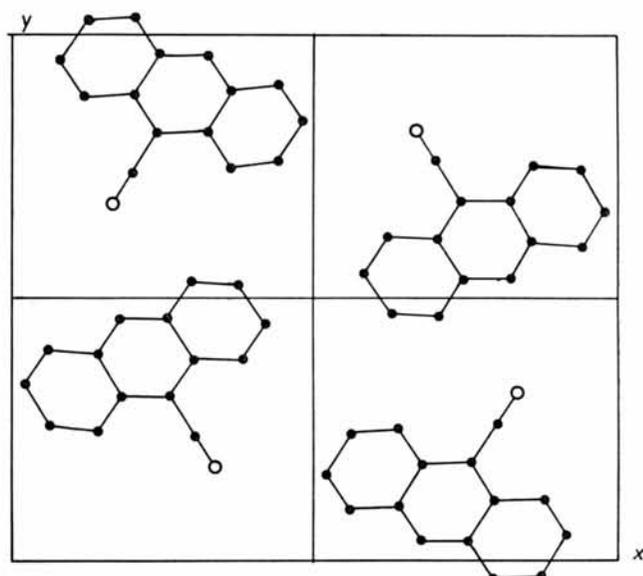


Fig. 1. Schéma et photographie de la projection de la structure parallèlement à la rangée [001]

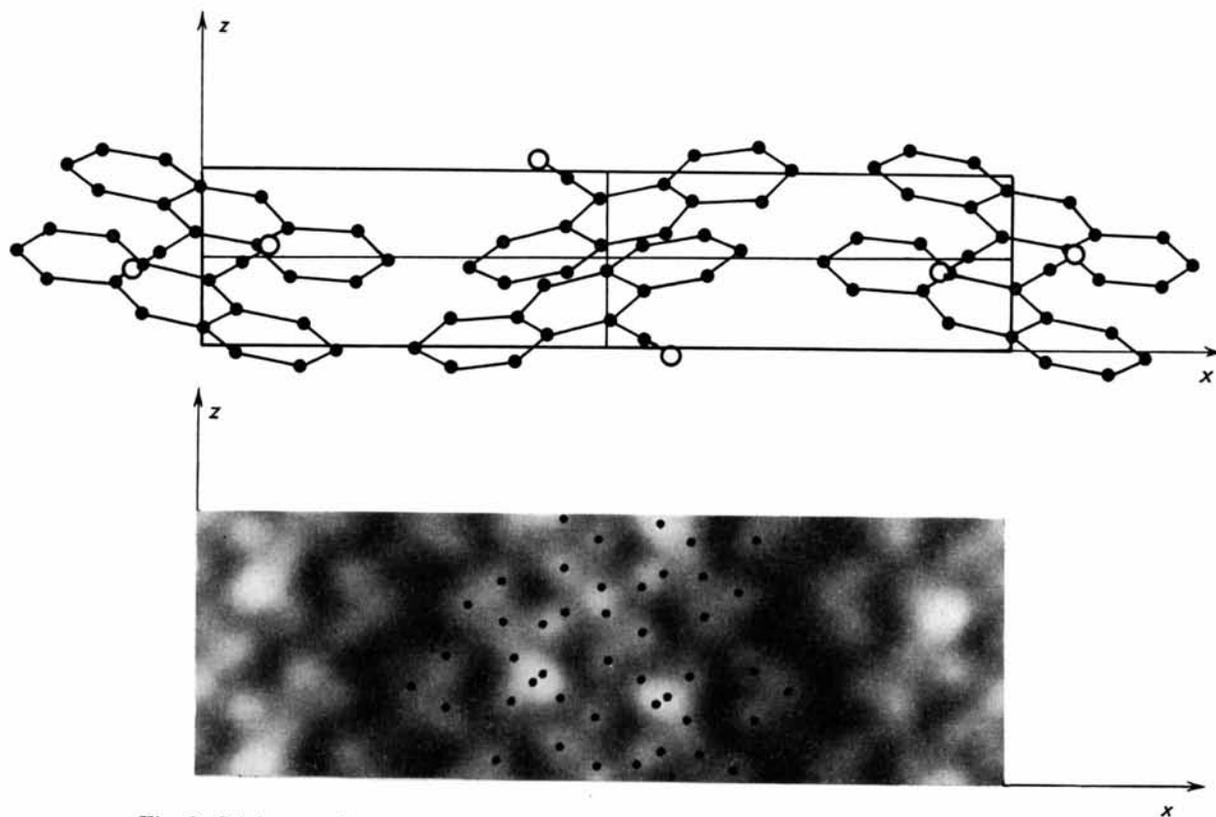


Fig. 2. Schéma et photographie de la projection de la structure parallèlement à la rangée [010]

Dans le Tableau 3 sont portées les valeurs des facteurs de structure observés (corrigés de l'extinction secondaire) et des facteurs de structure calculés à partir des positions atomiques définitives.

Les deux projections étudiées sont représentées par les Figs. 1 et 2.

Discussion de la structure

La molécule de Cyano-9-anthracène est sensiblement plane mais paraît toutefois assez déformée (Fig. 3(a)). Nous avons voulu vérifier si ces déformations des cycles n'étaient pas dues aux erreurs expérimentales, et c'est pour cela que nous avons redéterminé complètement les facteurs de structure à partir d'un autre cristal obtenu dans des conditions totalement différentes.

On constate que les fonctions différence, obtenues à partir des facteurs de structure calculés correspondant aux positions atomiques définitives, et des deux séries de facteurs de structure observés, sont identiques: *il n'est pratiquement pas possible de modifier sur l'une des fonctions différence les positions atomiques données par l'autre*. Nous pensons donc que les déformations observées sont réelles, en particulier la dissymétrie de la molécule.

Le cycle central est fortement déformé, et les liaisons C-C transversales sont allongées. Cet allongement

existe déjà dans la molécule d'anthracène recalculée par Cruickshank (1956) (Fig. 3(b)).

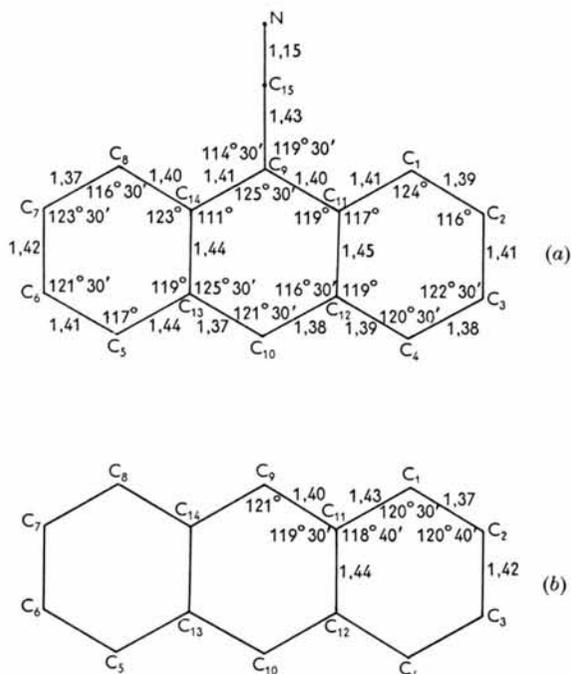


Fig. 3. Dimensions moléculaires. (a) du Cyano-9-Anthracène. (b) de l'anthracène.

Tableau 3. *Facteurs de structure observés et calculés*

<i>hkl</i>	F_o	F_c	<i>hkl</i>	F_o	F_c	<i>hkl</i>	F_o	F_c	<i>hkl</i>	F_o	F_c
200	17,39	-19,97	040	4,97	+4,90	570	—	+0,79	2,11,0	—	-2,10
400	5,65	-5,75	140	3,21	+3,97	670	3,64	-3,04	3,11,0	2,25	+1,63
600	4,30	+4,41	240	5,07	-5,10	770	—	-0,92			
800	3,01	-3,74	340	5,20	+4,43	870	2,13	+2,28	0,12,0	—	-0,23
10,0,0	2,07	-2,02	440	—	+0,50	970	—	-0,60	1,12,0	2,60	+2,55
12,0,0	—	+0,68	540	2,06	-2,73	10,7,0	—	-1,68	2,12,0	2,41	+2,45
14,0,0	—	+1,01	640	—	-1,18	11,7,0	—	-1,00	3,12,0	2,43	-1,90
16,0,0	3,51	+4,01	740	1,97	+1,36	12,7,0	8,29	-8,14			
18,0,0	2,10	-1,55	840	2,04	-1,89	13,7,0	2,54	-1,71	1,13,0	—	-1,64
			940	—	-1,15	14,7,0	3,17	+3,11	2,13,0	2,97	-2,71
*110	—	-10,70	10,4,0	—	-0,01				3,13,0	—	-0,32
210	4,18	-5,69	11,4,0	3,39	-4,47	080	—	+0,66	4,13,0	—	-2,82
310	3,88	-4,13				180	—	-1,93	5,13,0	—	-0,18
410	9,56	-10,00	150	1,50	-1,47	280	2,01	+1,71	6,13,0	—	+0,98
510	4,86	-4,77	250	10,17	-8,47	380	3,93	-3,94	7,13,0	2,34	+2,38
610	—	+0,73	350	5,04	+4,51	480	4,62	-3,38	8,13,0	—	-0,93
710	7,59	-5,70	450	3,66	+4,82	580	2,97	+2,75	9,13,0	2,31	-2,46
810	7,32	-6,26	550	5,71	-5,54	680	—	-0,05			
910	9,84	+8,68	650	2,98	+2,90	780	—	-0,12	0,14,0	8,40	-8,62
			750	—	-2,06	880	—	+0,58	1,14,0	2,74	-2,61
020	—	-1,38	850	2,03	-1,95	980	—	+0,22	2,14,0	3,22	+2,95
120	21,34	+20,43	950	2,08	+1,71	10,8,0	—	+0,81			
220	1,82	-1,87	10,5,0	—	+2,15	11,8,0	—	-0,77	101	1,98	-2,67
320	4,51	+4,52	11,5,0	4,13	-4,98	12,8,0	4,56	-5,20	201	3,43	+5,15
420	1,39	-1,59	12,5,0	2,38	+1,83	13,8,0	4,08	+4,14	301	1,30	+1,43
520	6,20	+6,05	13,5,0	2,56	+2,18	14,8,0	2,27	+2,58	401	2,23	+1,63
620	5,71	-5,89	14,5,0	2,59	+2,65				501	2,24	+1,93
720	—	+0,70				190	—	+1,24	601	2,54	-2,07
820	2,13	+1,85	060	—	-0,79	290	2,16	-2,73	701	9,07	+8,95
920	1,78	+1,64	160	2,67	-2,73	390	2,21	-2,32	801	3,76	-3,25
10,2,0	2,26	+3,15	260	3,82	-3,86	490	—	+1,40	901	2,79	-2,33
11,2,0	—	+1,00	360	3,91	+3,48	590	3,01	+3,35	10,0,1	2,75	-3,14
12,2,0	—	-0,46	460	3,78	+4,18	690	—	-0,05	11,0,1	2,83	-2,40
13,2,0	—	+1,59	560	7,81	+6,89	790	2,64	+3,40			
14,2,0	—	-0,39	660	3,97	+3,77	890	—	-1,28	*002	—	+4,88
15,2,0	—	-1,02	760	1,89	-1,03	990	—	+0,57	102	1,40	+1,47
16,2,0	—	+0,30	860	2,13	+2,84	10,9,0	—	-0,87			
17,2,0	2,35	+2,25	960	—	+0,65	11,9,0	2,52	+2,03	103	1,29	-0,99
			10,6,0	—	+1,01	12,9,0	—	+0,99	203	1,39	+1,09
130	13,59	+13,48	11,6,0	4,34	-5,76	13,9,0	2,39	-2,19	303	2,00	-1,58
230	—	+0,91	12,6,0	2,87	+3,12				403	1,38	+1,97
330	2,62	-4,03	13,6,0	3,79	+4,65	0,10,0	2,46	-2,40	503	3,01	+3,12
430	6,97	+6,78	14,6,0	3,24	-3,44	1,10,0	—	+0,64	603	2,55	+1,87
530	2,80	+3,18				2,10,0	—	+2,04	703	2,20	+2,18
630	2,26	-2,75	170	1,49	+1,49	3,10,0	—	-0,07	903	1,70	+1,18
730	2,26	+1,73	270	—	+2,53	4,10,0	—	-0,05	10,0,3	2,75	-2,85
830	2,05	-2,03	370	3,11	-3,76				11,0,3	2,80	+3,32
930	2,08	-2,39	470	9,33	+7,71						

* Taches comprises à l'intérieur de la zone aveugle.

La distance C₉-C₁₅ est fortement raccourcie; la distance C≡N est normale.

Les molécules sont liées lâchement les unes aux autres. Les distances inter-moléculaires les plus courtes sont indiquées dans le Tableau 4.

Le radical CN ne semble pas introduire de polarité marquante dans la molécule.

La structure du Bromo-9-méthyl-10-anthracène, dont la détermination est actuellement en cours au Laboratoire, nous permettra de voir si les déformations observées dans la molécule de Cyano-9-anthracène se retrouvent nettement dans le dérivé Bromé.

Bibliographie

- CLASTRE, J. (1958). Thèse Bordeaux.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 915.
 ELLER, G. VON (1951). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **232**, 2333.
 GAY, R. (1954). *Bull. Soc. Franç. Minér.* **77**, 1330.

Tableau 4. *Distances inter-moléculaires*

N'-C ₁₀	3,45 Å
N'-C ₄	3,73
N'-C ₁₂	3,88