

Étude de la Structure de Quelques Composés de l'Ammonium Quaternaire. I. Structure du Chlorhydrate de β -Phényléthylamine

PAR G. TSOUCARIS

Laboratoire de Cristallographie Appliquée, Centre National de la Recherche Scientifique,
Bellevue, (Seine et Oise), France

(Reçu le 25 octobre 1960 et revu le 12 décembre 1960)

The structure of phenylethylamine chlorhydrate is determined from the (001) and (010) projections by the isomorphous replacement method. The refinement is achieved by the method of least-squares. All interatomic distances and bond angles are normal.

The thermal coefficients B are increasing in the order: Chlorine, nitrogen, lateral chain, benzene ring. This is explained by the presence of two kinds of intermolecular bonds, Van der Waals bonds and H-bonds $N \cdots H \cdots Cl$.

La détermination de la structure du chlorhydrate de β -phényléthylamine $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$ a été entreprise dans le cadre d'un travail plus général concernant la cristallographie des composés de l'ammonium quaternaire. Cette molécule présente en outre un intérêt biologique car elle constitue le squelette moléculaire d'une série de composés actifs, les sympathomimétiques, dont le chef de file est l'adrénaline.

Étude cristallographique préliminaire

L'action des acides bromhydrique et chlorhydrique sur la phényléthylamine conduit immédiatement aux sels correspondants. Solubles dans l'alcool, ils recristallisent en donnant des plaquettes rectangulaires fines, dont la plus grande dimension varie, suivant les conditions opératoires, de 1 à 10 mm. Seule la structure du chlorhydrate a été déterminée avec précision.

Les paramètres de la maille ont été mesurés sur les diagrammes de Weissenberg.

La chambre a été étalonnée en se référant au diagramme de poudre d'un fil de cuivre de 0,2 mm. de diamètre servant de support au cristal et obtenu simultanément.

Le calcul de la correction étant long et fastidieux, nous avons calculé, en collaboration avec MM. Rose et Rerat (1957) des tables donnant directement la distance réticulaire correspondant à une tache de diffraction.

Les paramètres ainsi déterminés sont:

Chlorhydrate:

$$a = 32,30 \pm 0,04, \quad b = 5,92 \pm 0,02, \quad c = 4,615 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Bromhydrate:

$$a = 32,01 \pm 0,04, \quad b = 6,16 \pm 0,02, \quad c = 4,705 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

La densité expérimentale est égale à $d_{\text{exp.}} = 1,20 \pm 0,01 \text{ g.cm.}^{-3}$. Pour un nombre de molécules par maille égal à 4, la densité théorique est $d_{\text{th}} = 1,19 \pm 0,02 \text{ g.cm.}^{-3}$.

Le groupe de recouvrement, déterminé d'après les extinctions systématiques, est $P2_12_12_1$.

Les cristaux des deux sels présentent une faible piézoélectricité, ce qui est compatible avec le groupe spatial.

Les intensités des taches ont été évaluées visuellement (par comparaison avec une échelle étalonnée) sur des clichés de Weissenberg obtenus simultanément pour chaque strate par groupe de six films superposés.

Nous avons utilisé le rayonnement $Cu K\alpha$, et, pour la mesure des réflexions intenses, le rayonnement $Mo K\alpha$.

DETERMINATION DE LA STRUCTURE*

1. Projection parallèlement à c

Les diagrammes de Patterson ont immédiatement permis la détermination approximative des coordonnées des atomes lourds:

	ClH	BrH
x	0,210	0,208
y	0,185	0,202

très voisines des coordonnées exactes:

	ClH	BrH
x	0,212	0,208
y	0,180	0,201

Méthode des séries isomorphes†

Nous noterons par M la contribution totale des

* Les calculs des séries de Fourier ont été effectués soit sur la machine à calculer électromécanique mise au point au Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne et au Centre National d'Etudes des Télécommunications (Rose, 1948), soit sur le photosommateur harmonique de von Eller (1955).

Les premiers calculs des facteurs de structure ont été effectués à l'aide de machines à calculer manuelles; les calculs d'affinement sur des machines BULL et I.B.M.

† Afin d'abrégier, nous écrirons F_{Br} et F_{Cl} pour les facteurs de structure d'un plan d'indices hkl , respectivement pour le chlorhydrate et le bromhydrate.

atomes légers au facteur de structure d'un plan hkl .

Les coordonnées des atomes de chlore et de brome étant très voisines, nous poserons:

$$L = \sum_n \cos 2\pi (hx_{Brn} + ky_{Brn}) = \sum_n \cos 2\pi (hx_{Cln} + ky_{Cln}).$$

Les facteurs de structure du chlorhydrate et du bromhydrate s'écrivent, pour un plan réticulaire hkl :

$$\begin{aligned} F_{Br} &= M + f_{Br}L \\ F_{Cl} &= M + f_{Cl}L \end{aligned}$$

ou, en posant $\Delta L = (f_{Br} - f_{Cl})L$:

$$F_{Br} - F_{Cl} = \Delta L.$$

En réalité, nous avons utilisé l'équation sous la forme suivante:

$$F_{Br}/\Delta L - F_{Cl}/\Delta L = 1.$$

Les valeurs absolues des F_{Br} et des F_{Cl} ont été déterminées approximativement par la méthode de Wilson (1942).

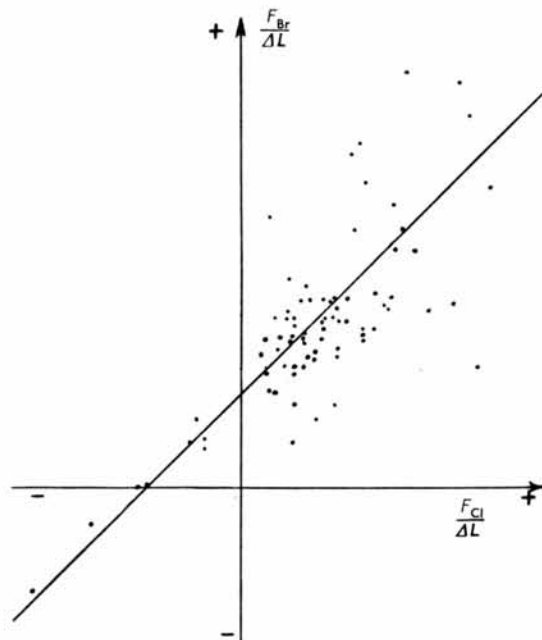


Fig. 1. Détermination des signes des facteurs de structure par la méthode des séries isomorphes.

Nous avons porté (Fig. 1) en abscisses la valeur de $F_{Cl}/\Delta L$ et en ordonnées, celle de $F_{Br}/\Delta L$ pour chaque plan réticulaire. Si les valeurs absolues de F_{Br} et F_{Cl} étaient connues exactement, les points représentatifs s'aligneraient suivant la droite $y - x = 1$. Les signes corrects de $F_{Br}/\Delta L$ et $F_{Cl}/\Delta L$ sont ceux qui conduisent aux points les plus proches de cette droite.

Les signes de 75 facteurs de structure ont été ainsi déterminés, sur un total de 172 réflexions observées.

Les raisons de l'échec de la méthode pour les 97 facteurs de structure restant sont multiples:

(1) Les coordonnées des atomes ne sont pas rigoureusement égales dans les deux sels. Cette erreur affecte surtout les réflexions d'indices élevés; nous avons donc limité l'application de la méthode aux plans réticulaires correspondant à un angle θ inférieur à 52° .

(2) La méthode devient inapplicable pour certains plans réticulaires, où la contribution de l'atome lourd est faible; aussi nous sommes-nous limités aux facteurs de structure pour lesquels

$$\sum_n \cos 2\pi (hx_{Cln} + ky_{Cln}) = 0,150 \times 4.$$

(3) La méthode des séries isomorphes suppose essentiellement une connaissance aussi parfaite que possible des valeurs *absolues* des facteurs de structure,

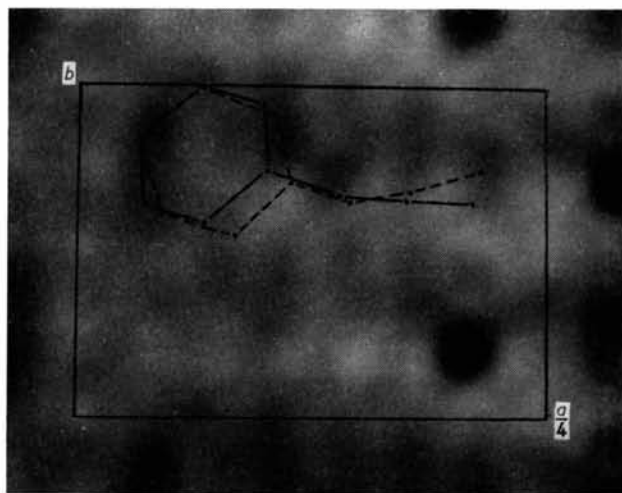


Fig. 2(a).

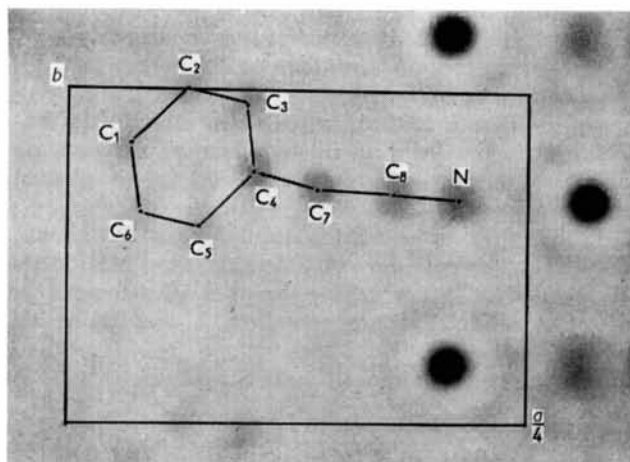


Fig. 2(b).

Fig. 2. (a) Projection sur le plan (001). Première carte de densité électronique calculée en utilisant 84 termes (dont six de signes inexacts) sur 180 observés. En traits pointillés: coordonnées des atomes de la structure d'essai ($R=0,43$). En traits pleins: coordonnées définitives ($R=0,14$). (b) Diagramme de densité électronique. Projection sur le plan (001). Calcul définitif.

c'est-à-dire du coefficient d'échelle K et du coefficient de température B ; or, la méthode de Wilson est une méthode approximative.

Afin de pouvoir utiliser l'isomorphisme, en se servant uniquement des valeurs relatives des facteurs de structure, nous proposons la méthode suivante:

Considérons deux réflexions, hkl et $h'k'l'$, telles que les contributions respectives des atomes lourds soient égales. Appelons F_{Cl} , F_{Br} , F'_{Br} , F'_{Cl} les facteurs de structure du chlorhydrate et du bromhydrate corre-

spondant à ces réflexions. Une étude analogue à la précédente conduit à la règle suivante:

Si les facteurs F_{Cl} , F'_{Cl} , F_{Br} , F'_{Br} vérifient simultanément les inégalités ci-dessous, on peut affirmer que F_{Cl} et F'_{Cl} sont des signes contraires.

$$|F_{Cl}| > |F'_{Cl}|$$

$$|F_{Br}| < |F'_{Br}|$$

Afin de vérifier les signes déterminés par la méthode classique, en particulier les signes ambigus, il suffit

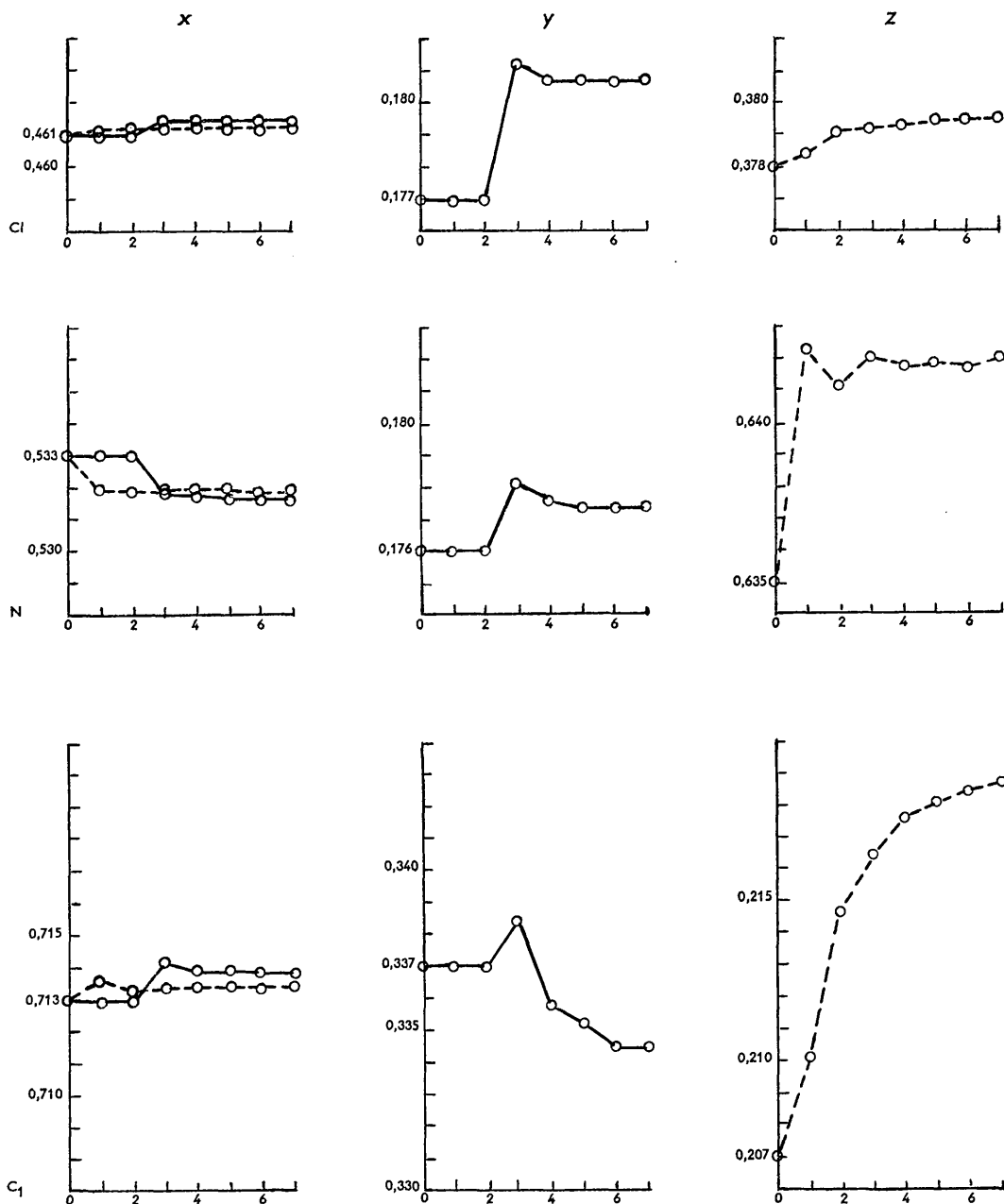


Fig. 3(a). Affinement des coordonnées atomiques par la méthode des moindres carrés. Traits pleins: projection $xy0$. Traits pointillés: projection $x0z$.

donc de choisir convenablement des couples de facteurs de structure et de comparer leurs *intensités relatives*, d'une part sur le diagramme du chlorhydrate, d'autre part sur celui du bromhydrate.

En outre, si l'on compare des réflexions dont les angles de Bragg θ ne sont pas très éloignés, une erreur importante sur le facteur de température B n'affecte que peu le rapport des facteurs de structure; en effet:

$$R = \frac{F_{C1}}{F'_{C1}} = \frac{(KI)^{\frac{1}{2}} \exp(B \sin^2 \theta / \lambda^2)}{(KI)^{\frac{1}{2}} \exp(B \sin^2 \theta' / \lambda^2)}$$

$$= (I/I')^{\frac{1}{2}} \exp(B/\lambda^2) (\sin^2 \theta - \sin^2 \theta')$$

$$dR = (I/I')^{\frac{1}{2}} \{ \exp(B/\lambda^2) (\sin^2 \theta - \sin^2 \theta') \}$$

$$\times (1/\lambda^2) (\sin^2 \theta - \sin^2 \theta') dB.$$

L'erreur dR est d'autant plus petite que $\theta - \theta'$ est plus petit.

L'application de cette méthode à la phényléthylamine a permis la détermination de dix signes supplémentaires.

Les résultats définitifs ont montré que sur 84 signes ainsi déterminés, 6 seulement sont inexacts, soit 7%; par application de la méthode de l'atome lourd on aurait eu un pourcentage de signes inexacts d'environ 20%.

Le diagramme de densité électronique obtenu avec les signes ainsi déterminés, permet de distinguer la plupart des atomes (Fig. 2(a)). Le coefficient R calculé à partir de la structure d'essai (en pointillé) est de 0,43.

Affinement

4 calculs de séries 'différence', combinés avec 4 calculs de densité électronique et de facteurs de struc-

ture, ont permis la diminution progressive du coefficient R jusqu'à 0,2.

L'affinement a été poursuivi par la méthode des moindres carrés sur la calculatrice I.B.M. 704; la valeur du coefficient R final est de 0,14. La Fig. 3 donne la variation des coordonnées pour quelques atomes, ainsi que la variation du coefficient de température B . Le diagramme de densité électronique définitif est représenté sur la Fig. 2(b).

2. Projection parallèlement à b

Nous avons suivi les mêmes principes d'analyse que pour la projection précédente. La méthode des séries isomorphes a permis la détermination des signes de 66 réflexions sur 130 observées; l'affinement a demandé 7 cycles de séries 'différence' et 6 cycles de moindres carrés sur la calculatrice I.B.M. 704.

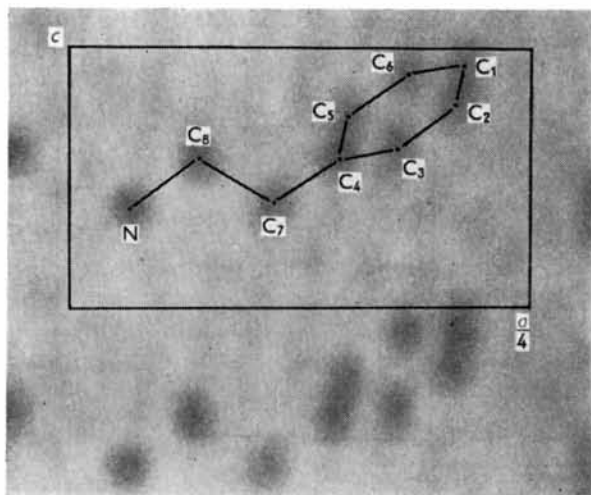


Fig. 4. Diagramme de densité électronique. Projection sur le plan (010). Calcul définitif. La contribution des atomes de chlore a été retranchée.

La carte de densité électronique est représentée sur la Fig. 4 (les contributions des atomes de chlore ont été retranchées).

DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

Le Tableau 1 donne les coordonnées des atomes; la Fig. 5, les distances interatomiques et les angles valenciel.

La comparaison des valeurs des x_n déterminées sur la projection xOz à partir des facteurs de structure F_{h0l} , avec celles des mêmes coordonnées x_n déterminées sur la projection xyO à partir des facteurs F_{hko} , indépendants des premiers, montre un écart moyen de 0,02 Å, du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale (Fig. 3).

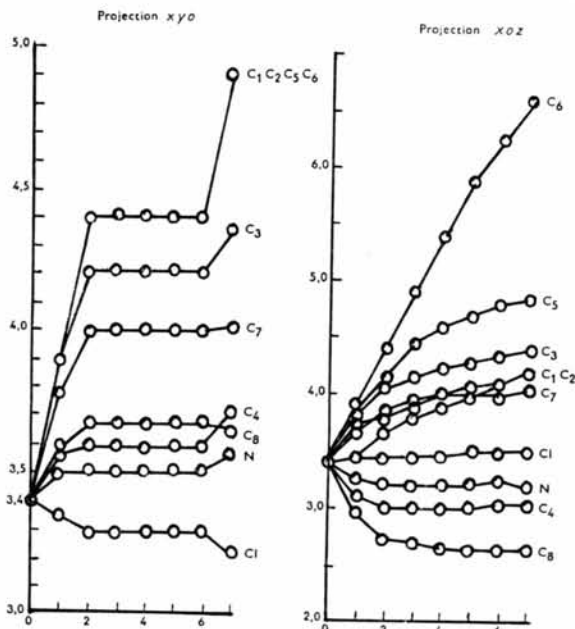


Fig. 3(b). Affinement des coefficients de température B .

(a) Aspect ionique*Cohésion du cristal*

Chaque atome d'azote se trouve au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par trois atomes de chlore et un atome de carbone. Sur la Fig. 5 on constate que :

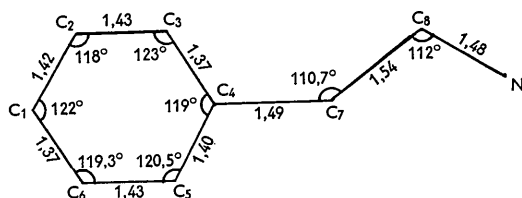
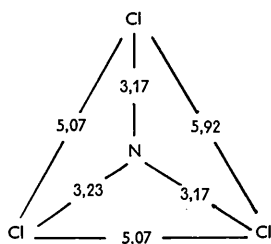


Fig. 5. Distances interatomiques et angles valenciel.

(1) Les ions Cl^- sont éloignés les uns des autres de plus de la somme de leurs rayons de Van der Waals : $1,81 + 1,81 = 3,62$.

(2) L'azote est éloigné de chacun des ions Cl^- d'une distance inférieure à la somme de leurs rayons ioniques :

$$r(\text{NH}_3^+) + r(\text{Cl}^-) = 3,29 \text{ \AA} .$$

Ce fait indique l'existence d'une liaison hydrogène entre l'atome d'azote et chacun des ions Cl^- qui l'entourent.

Tableau 1. *Coordonnées des atomes*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cl	0,538 ₆	0,180	0,379
N	0,531 ₇	0,177	0,642
C ₁	0,713 ₈	0,334	0,217
C ₂	0,710	0,124	0,070
C ₃	0,674 ₆	0,093	0,888
C ₄	0,644 ₉	0,251	0,856
C ₅	0,649 ₇	0,460	0,996
C ₆	0,684	0,499	0,187
C ₇	0,609 ₂	0,209	0,659
C ₈	0,568 ₈	0,184	0,833

Les ions NH_4^+ et Cl^- sont disposés de part et d'autre des axes hélicoïdaux binaires suivant **b** ; leurs liaisons sont responsables de la cohésion cristalline.

Le radical volumineux $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ —est allongé suivant l'axe **a** ; la cohésion du cristal suivant cet axe est assuré uniquement par des forces de Van der Waals entre molécules voisines ; d'où le clivage facile et la

finesse des plaquettes dont le plan est perpendiculaire à **a**.

(b) Aspect organique*Noyau benzénique*

Suivant les conceptions classiques, le noyau benzénique est un hexagone régulier, de côté égal à 1,40 Å, avec la liaison $\text{C}_4\text{—C}_7$ dirigée suivant le prolongement de l'axe $\text{C}_1\text{—C}_4$.

Les différences entre les distances mesurées et la valeur normale, 1,40 Å, étant égales ou inférieures à 0,03 Å, ne sont pas significatives.

Les coordonnées du centre de l'hexagone déterminées à partir des 3 couples des sommets sont (en Å) :

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
$\text{C}_1\text{—C}_4$	13,87	1,76	3,63
$\text{C}_2\text{—C}_5$	13,89	1,76	3,61
$\text{C}_3\text{—C}_6$	13,88	1,78	3,63

Afin de vérifier que les 7 atomes sont coplanaires, nous avons recherché, par la méthode des moindres carrés, l'équation du plan le mieux défini par ces atomes :

$$\pi = 0,1045(x - 8,075) + 0,0780y - 0,1630(z - 1,154) = 0 .$$

Le tableau ci-dessous contient les valeurs des distances des atomes à ce plan moyen :

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
δ (Å)	-0,021	0	+0,009	-0,02	0	-0,03	+0,01

L'erreur quadratique moyenne s'élève à 0,016 Å ; elle est inférieure à l'erreur expérimentale.

Enfin, la liaison $\text{C}_4\text{—C}_7$ fait avec l'axe $\text{C}_1\text{—C}_4$ un angle de $0^\circ 50'$.

Chaîne latérale

Les distances $\text{C}_4\text{—C}_7$ et $\text{C}_7\text{—C}_8$ sont égales respectivement aux distances normales

$$\text{C}_{\text{aromatique}}\text{—C}_{\text{aliphatique}} = 1,49 \text{ \AA}$$

et

$$\text{C}_{\text{aliphatique}}\text{—C}_{\text{aliphatique}} = 1,54 \text{ \AA} .$$

Enfin les angles $\widehat{\text{C}_4\text{—C}_7\text{—C}_8}$ et $\widehat{\text{C}_7\text{—C}_8\text{—N}}$ sont peu différents de la valeur $109^\circ 27'$ du tétraèdre régulier.

Distances intermoléculaires

Les plus petites distances entre molécules voisines sont : 3,75 Å ; 3,83 Å ; 4,01 Å ; elles correspondent à des liaisons de Van der Waals.

(c) Agitation thermique

La Fig. 3(b) montre que le Cl^- a un coefficient de température *B* nettement inférieur à la moyenne des coefficients *B* relatifs aux atomes de la molécule organique ; ces coefficients sont d'autant plus grands que l'atome correspondant est éloigné de la couche formée

par les liaisons N-Cl. La série 'différence' (Fig. 7) calculée en attribuant à tous les atomes la même valeur de $B=3,4$, ainsi que la hauteur des pics atomiques (Fig. 6), montrent que l'agitation thermique va en croissant dans l'ordre: Chlore, chaîne latérale, noyau benzénique.

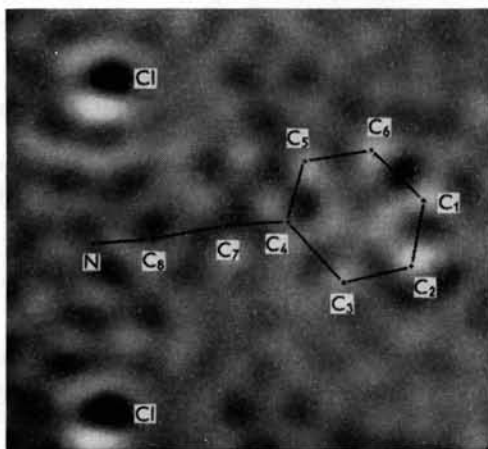


Fig. 6. Série 'différence'. Projection sur le plan (001). Les facteurs de structure ont été calculés en assignant à tous les atomes le même facteur de température $B=3,4$.

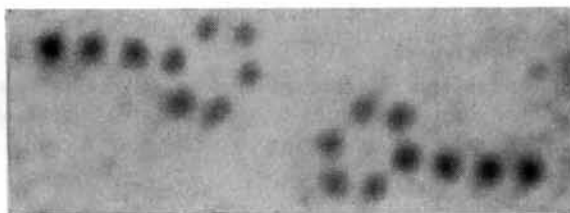


Fig. 7. Diagramme de densité électronique. Projection sur le plan (001). La contribution du chlore a été retranchée.

Ce fait peut-être considéré comme une conséquence de la présence de deux sortes de liaisons de force inégale, disposées alternativement en couches parallèles (perpendiculaires à a): les liaisons ioniques à l'extrémité de la chaîne latérale, les liaisons de Van der Waals à l'extrémité du noyau hexagonal.

Références

- ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **78**, 157.
 ROSE, A. J. (1948). *J. Rech.* **7**, 139.
 ROSE, A. J., RERAT, C. & TSOUCARIS, G. (1957). *J. Rech.* **39**, 136.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.

Acta Cryst. (1961). **14**, 914

Étude de la Structure de Quelques Composés de l'Ammonium Quaternaire. II. Structure du Chlorhydrate de Pyridinoxyde

PAR G. TSOUCARIS

Laboratoire de Cristallographie Appliquée, Centre National de la Recherche Scientifique, Bellevue, (Seine et Oise), France

(Reçu le 25 octobre 1960 et revu le 12 décembre 1960)

The structure of the pyridinoxyde chlorhydrate is determined by the heavy atom method; the refinement is achieved by the method of least-squares in three dimensions.

The N-O distance (1.37 Å) shows a double bond character of about 30%.

The O-Cl distance (2.84 Å) is compatible with the presence of a strong H-bond; this is confirmed by data obtained from infrared spectra.

La détermination de la structure du chlorhydrate de pyridinoxyde $C_5H_5NO.HCl$ permet d'apporter des précisions sur la répartition électronique dans la liaison semi-polaire $N \rightarrow O$ des aminoxydes aromatiques et sur la liaison 'hydrogène' $O \cdots H \cdots Cl$, très peu étudiée jusqu'à maintenant.

ETUDE PRELIMINAIRE

Le pyridinoxyde est une base très faible ($P_{Ka}=0,5$) qui donne néanmoins avec l'acide chlorhydrique un sel stable. Par recristallisation dans l'alcool éthylique

on obtient des cristaux de formes diverses, un peu hygroscopiques.

Les mesures des paramètres de la maille effectuées sur des diagrammes de Weissenberg ont donné:

$$a = 11,04 \pm 0,04, \quad b = 7,26 \pm 0,03, \quad c = 7,55 \pm 0,03 \text{ \AA}.$$

Pour un nombre de molécules par maille égal à 4, la densité théorique est $d_{th} = 1,44 \text{ g.cm.}^{-3}$. La densité expérimentale est: $d_{exp.} = 1,45 \text{ g.cm.}^{-3}$.

Les extinctions systématiques conduisent au groupe $P2_12_12_1$. Les mesures d'intensité des taches ont été effectuées sur des diagrammes obtenus avec une