

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.

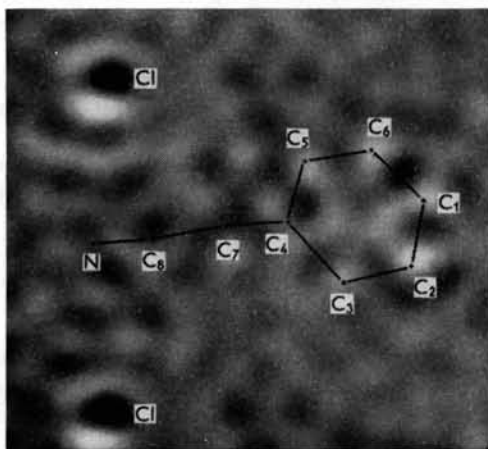


Fig. 6. Série 'différence'. Projection sur le plan (001). Les facteurs de structure ont été calculés en assignant à tous les atomes le même facteur de température $B=3,4$.

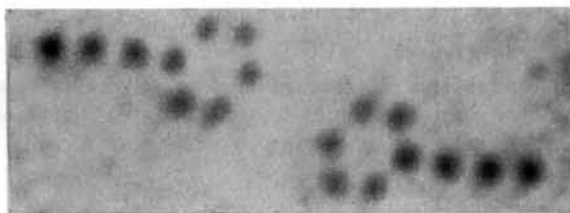


Fig. 7. Diagramme de densité électronique. Projection sur le plan (001). La contribution du chlore a été retranchée.

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

chambre de Weissenberg et avec un rétigraphe, en utilisant les rayonnements de Cu $K\alpha$ et Mo $K\alpha$. Les intensités ont été corrigées par le facteur Lorentz-polarisation (Gay, 1954). Au total 484 taches ont été observées.

Pour les projections $hk0$ et $h0l$ nous avons exploré l'espace réciproque jusqu'à $(2 \sin \theta / \lambda)_{\max.} = 1,27$; pour les strates supérieures, jusqu'à $(2 \sin \theta / \lambda)_{\max.} = 1,1$.

DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Projection parallèlement à c

La présence du chlore, à côté d'une molécule organique relativement petite, a permis l'application de la méthode de l'atome lourd.

La connaissance des coordonnées des atomes de chlore, déterminées sur les diagrammes de Patterson, permet de calculer leurs contributions pour tous les plans réticulaires $hk0$. En attribuant aux facteurs de structure les signes de la contribution de ces atomes, nous avons effectué un premier calcul de densité électronique en utilisant 58 réflexions sur 84 observées; les termes omis, de signes douteux, sont ceux pour lesquels:

$$\text{ou } |F_o| < 5$$

$$\text{ou } |\cos 2\pi hx_{Cl} \cdot \cos 2\pi ky_{Cl}| < 0,15.$$

Les résultats définitifs montrent que 10 signes sur 58, sont inexacts.

Cette première photosomme a permis la construction d'un modèle approximatif de la molécule qui a été

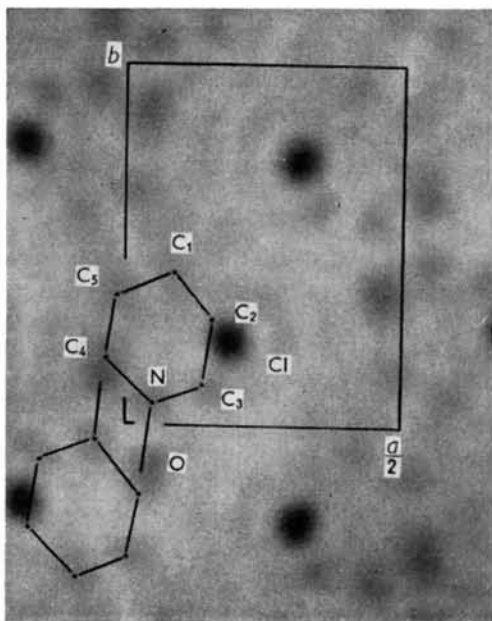


Fig. 1. Diagramme de densité électronique. Projection sur le plan (001). Calcul définitif.

confirmé par un premier calcul des facteurs de structure.

Après 6 cycles de calculs (séries de Fourier-Bragg et séries 'différence' suivies des calculs de facteurs de structure) la valeur de R a été réduite à: 0,20.

La Fig. 1 représente la dernière carte de densité électronique.

Projection parallèlement à b

Nous avons encore appliqué la méthode de l'atome lourd. Le premier calcul de densité électronique a été effectué en utilisant 65 réflexions (sur 92 observées).

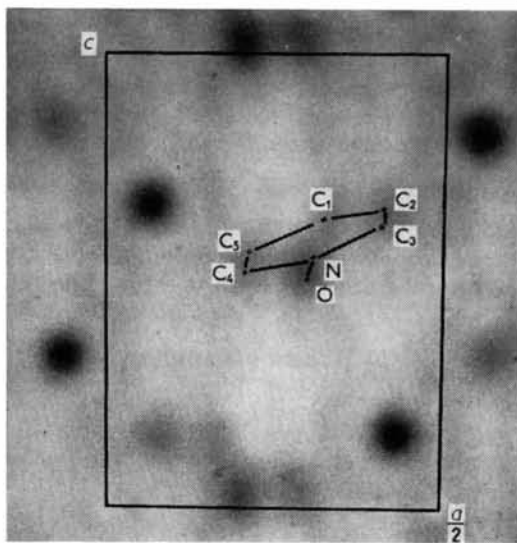


Fig. 2. Diagramme de densité électronique. Projection sur le plan (010). Calcul définitif.

Cinq cycles de calculs ont permis d'abaisser la valeur de R à 0,24; les multiples superpositions (Fig. 2) empêchent la poursuite de l'affinement sur cette projection.

Affinement par la méthode des moindres carrés

Les calculs ont été effectués sur la calculatrice 704 IBM en utilisant tous les facteurs F_{hkl} (484 termes).

Les coordonnées atomiques définitives sont données dans le Tableau I.

Tableau I. Coordonnées des atomes

	x	y	z
Cl	0,064 ₆	0,779 ₂	0,418 ₅
O	0,288	0,880	0,258
N	0,303	0,061	0,309
C ₁	0,337	0,417	0,396
C ₂	0,425	0,287	0,426
C ₃	0,407	0,102	0,380
C ₄	0,210	0,179	0,274
C ₅	0,228	0,360	0,319

DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

(a) Aspect ionique

Chaque ion Cl est lié à une seule molécule organique. Nous pensons qu'à la liaison ionique normale—entre le Chlore et la molécule organique—se superpose une *forte liaison hydrogène* $O \cdots H \cdots Cl$. Les arguments suivants sont en faveur d'une telle liaison:

(1) La distance O-Cl est de 2,84 Å valeur très inférieure à la somme des rayons de Van der Waals:

$$r_O + r_{Cl} = 1,4 + 1,8 = 3,2.$$

(2) Le spectre infrarouge du chlorhydrate présente une bande d'absorption à 2100 cm^{-1} , large et intense, qui est attribuée à une liaison hydrogène; la diminution de la fréquence par rapport à celle relative à la liaison O-H libre (qui est de 3.600 cm^{-1}) indique une très forte interaction entre O et Cl.

(3) La valeur de l'angle $\widehat{N-O-Cl}$ (110°) est proche de celle de l'angle $\widehat{N-O-H}$ (109°): le groupe $O \cdots H \cdots Cl$ est donc pratiquement linéaire, condition optima pour l'établissement d'une forte liaison hydrogène.

(b) Aspect organique

(1) Noyau pyridinique

La moyenne des distances C-C (Fig. 3), $1,385 \pm 0,03$ Å est très proche de la valeur observée habituellement sur le noyau benzénique, 1,39 Å.

La moyenne des distances C-N, $1,335 \pm 0,03$ Å, est inférieure à la précédente de 0,05 Å.

Afin de vérifier que le noyau se situe sur un plan, nous avons recherché par la méthode des moindres carrés le *plan moyen*:

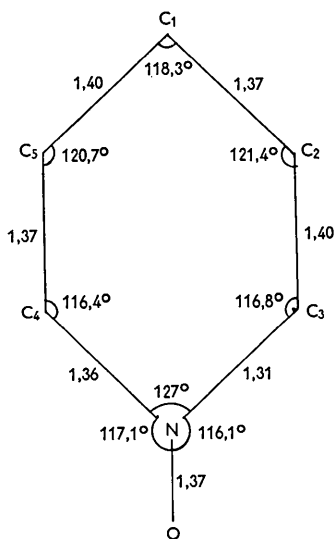


Fig. 3. Distances interatomiques et angles valenciels.

$$\pi = -0,467x - 0,2308y + 1,1854z - 1 = 0.$$

Les distances des atomes à ce plan moyen sont (en Å):

C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	N	O
-0,002	+0,001	-0,001	0	+0,001	+0,001	-0,05

Nous constatons que les 6 atomes de l'hexagone sont coplanaires avec une excellente précision.

L'oxygène est éloigné de ce plan moyen de 0,05 Å, distance qui peut-être significative.

(2) Liaison N-O

Nous comparerons la longueur de cette liaison dans le pyridinoxyde avec celle des liaisons 'purement simples' S_{NO} , et 'purement doubles' d_{NO} .

Liaison 'purement simple' (S_{NO})

Nous disposons de deux sources d'information:

(a) *Valeur déterminée à partir des rayons de covalence des éléments.*—Il existe deux tableaux des rayons de covalence: celui de Pauling (1949) et celui de Shomaker & Stevenson (1941).

Le premier conduit à:

$$S_{N-O} = r_N + r_O = 1,36 \text{ \AA}$$

avec

$$r_N = 0,70 \text{ et } r_O = 0,66.$$

Shomaker & Stevenson font intervenir la différence d'électronégativité $X_N - X_O$:

$$S_{N-O} = r_N + r_O - 0,009 |X_N - X_O| = 1,435 \text{ \AA}$$

avec

$$r_N = 0,74; r_O = 0,74; X_N = 3; X_O = 3,5.$$

Nous constatons que la différence est considérable.

(b) *Valeurs expérimentales.*—Le Tableau 2 résume les principaux résultats relevés dans la bibliographie.

Tableau 2

Substance	S_{N-O}	Méthode	Références
$(\text{CH}_3)_3\text{NOH} \cdot \text{HCl}$	1,425	<i>RX</i>	Rerat (1959)
$(\text{CH}_3)_3\text{NO}$	1,44	<i>DE</i>	Sutton (1950)
$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	1,45	<i>RX</i>	Jerslev (1948)
NH_2OH	1,475	<i>RX</i>	Meyers (1955)

La valeur 1,435 déduite du tableau de Stevenson-Shomaker est nettement plus proche des résultats expérimentaux.

Liaison 'purement double' (d_{NO}).—Il existe très peu de données sur cette liaison.

L'oxyde azotique NO présente un caractère prononcé de triple liaison (1,15 Å).

Dans les nitrates et les dérivés nitrés, la liaison est partiellement simple (1,24–1,28 Å).

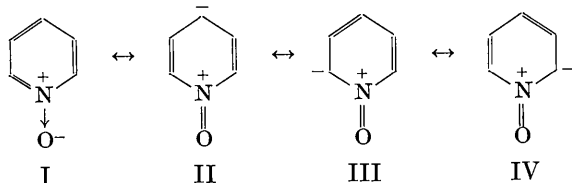
La liaison N=O des esters nitreux $R-O-N=O$ semble plus proche d'une liaison double (1,22 Å).

En définitive nous adoptons :

$$\begin{aligned}d_{N=O} &= 1,21 \text{ \AA} , \\ S_{N-O} &= 1,44 \text{ \AA} .\end{aligned}$$

La distance NO dans le pyridinoxyde (1,375 Å), indiquerait un certain caractère de double liaison covalente, donc un caractère ionique moins prononcé par rapport à celui du dérivé aliphatique $(CH_3)_3N^+O^-$.

Les formules mésomères II-IV rendent compte du raccourcissement observé.



Suivant le procédé habituel, nous pouvons avoir une idée du pourcentage de double liaison en considérant le rapport :

$$\begin{aligned}\frac{(S_{NO} - d_{NO \text{ pyridinoxyde}})}{(S_{NO} - d_{NO})} \\ = \frac{(1,44 - 1,37)}{(1,44 - 1,21)} = 0,27 .\end{aligned}$$

Ces résultats peuvent être comparés avec ceux obtenus par d'autres méthodes (Tsoucaris, 1960):

Spectres infrarouge. Les données de la bibliographie relatives à plusieurs molécules comportant la liaison N-O ont permis le tracé d'une courbe reliant la dis-

tance N-O à la longueur d'onde de la bande d'absorption correspondante. En reportant sur cette courbe la longueur d'onde de la bande relative au chlorhydrate de pyridinoxyde, nous avons déduit la distance N-O: 1,35₅ Å. La différence avec la valeur trouvée par analyse aux rayons X (1,37 Å) est inférieure aux erreurs expérimentales.

Moments dipolaires. L'étude comparative d'une série d'aminoxydes aliphatiques et aromatiques a conduit à un pourcentage de double liaison de 20% environ.

Calculs de chimie théorique. L'application de la méthode des orbitales moléculaires a donné un indice de double liaison de 0,35. Compte tenu du fait que la détermination du pourcentage de double liaison à partir de chacune des grandeurs envisagées est quelque peu arbitraire, nous pouvons conclure que les quatre méthodes utilisées conduisent au même ordre de grandeur du résultat: 30% environ.

Références

- GAY, R. (1954). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **77**, 1330.
 JERSLEV, B. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 21.
 MEYERS, E. A. & LIPSCOMB, W. N. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 583.
 PAULING, L. (1949). *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*. Paris: Presses Universitaires de France.
 RERAT, C. (1959). Thèse, Paris.
 SHOMAKER, V. & STEVENSON, D. P. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 37.
 SUTTON, L. E. & ALLEN, P. W. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 46
 TSOUCARIS, G. (1960). *J. Chim. Phys.* (Sous presse.)

Acta Cryst. (1961). **14**, 917

Étude de la Structure de Quelques Composés de l'Ammonium Quaternaire. III. Liaison Hydrogène $N \cdots H \cdots Cl$ et $O \cdots H \cdots Cl$

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)

Some correlations relative to the quaternary ammonium compounds are reported:

The ionic coordination number of N is equal to the number of H atoms surrounding it.

The N-Cl distance decreases with decreasing coordination number.

The infrared absorption frequency of $N \cdots H \cdots Cl$ bond decreases with decreasing coordination number.

Experimental data reveal the presence of strong H bonds, $N \cdots H \cdots Cl$ and $O \cdots H \cdots Cl$ in some amine and aminoxyde salts.

Le remplacement successif des atomes d'hydrogène du NH_4Cl par des radicaux organiques conduit aux chlorhydrates d'amines primaires $(RNH_3)^+Cl^-$, secondaires $(R_2NH_2)^+Cl^-$ et tertiaires $(R_3NH)^+Cl^-$. D'autre part l'oxydation des amines tertiaires conduit aux amin-

oxydes $R_3N \rightarrow O$; ces composés sont des bases faibles, mais forment des chlorhydrates $(R_3NOH)^+Cl^-$ stables, qu'on peut considérer comme des dérivés de l'ammonium quaternaire.

Dans ce travail nous avons voulu confronter les