

Nouvelle Détermination de la Structure Cristalline de l'Hexa(bromométhyl)benzène

PAR M. PIERRE MARSAU

Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux, France

(Reçu le 22 juin 1964)

The structure of hexa(bromomethyl)benzene has been redetermined by X-ray analysis. The crystals are trigonal with one molecule in a unit cell. The dimensions of the multiple hexagonal unit cell are $a = 16.41$, $c = 5.38$ Å. Space group $R\bar{3}$. The intensities of 330 reflexions were measured on a de Jong retigraph. Coordinates and individual isotropic thermal parameters were refined by least squares. The final R value was 0.087. The presence of 6 bromine atoms prevents accurate measurement of the bond distances and valency angles, despite the excellent agreement between measured and calculated structure factors. Three-dimensional Fourier syntheses were then carried out, the calculated syntheses being used to apply backshift corrections to the atomic coordinates. More satisfactory bond lengths were then obtained.

Introduction

La détermination de la structure cristalline de l'hexa(bromométhyl)benzène de formule $C_6(CH_2Br)_6$ a été abordée pour la première fois par Beintema, Terpstra & van Weerden (1935). Les résultats obtenus ont été discutés et mis en doute par Kitaigorodskii (1961).

Nous avons tenté de préciser exactement les positions des atomes de carbone et de brome.

Données expérimentales

Par évaporation d'une solution dans le bromure d'éthylène, l'hexa(bromométhyl)benzène cristallise en prismes de forme hexagonale terminés, aux deux extrémités, par les faces d'un rhomboèdre.

Système cristallin: Rhomboédrique.

Groupe spatial: $R\bar{3}$ (Les cristaux ne sont pas pyroélectriques.)

Les paramètres de la maille multiple hexagonale ont été déterminés à l'aide de la chambre de Bragg.

Nous avons trouvé les valeurs suivantes:

$$a = 16,41 \pm 0,02, \quad c = 5,38 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$V = 1254,6 \text{ \AA}^3.$$

Poids spécifique mesuré: $2,50 \text{ g.cm}^{-3}$

Poids spécifique calculé: $2,53 \text{ g.cm}^{-3}$

Nombre de molécules dans la maille hexagonale: $Z = 3$. Ce nombre exige que la molécule possède un axe ternaire et un centre de symétrie confondus avec l'axe ternaire et le centre de symétrie cristallographiques.

Ces valeurs sont en bon accord avec celles de Beintema, Terpstra & van Weerden.

Les plans réciproques, pour l variant de 0 à 4, ont été photographiés successivement par le rétigraphe de De Jong avec la radiation $Cu K\alpha$. Les rétigrammes

comportent des taches intenses jusque sur les bords de la sphère de résolution, ce qui laisse prévoir une agitation thermique très faible.

Les intensités observées pour les 330 plans indépendants ont été mesurées par comparaison visuelle avec une échelle d'intensité et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation (R. Gay, 1954). Aucune correction d'absorption n'a été effectuée; le monocristal utilisé pour les mesures avait une section hexagonale régulière de l'ordre de $0,1 \text{ mm}^2$ ($0,2 \text{ mm}$ d'arête). Il n'a pas été tenu compte de la diffusion anormale du Br par $Cu K\alpha$.

Dans ce travail toutes les synthèses *bidimensionnelles* ont été obtenus à l'aide du photosommateur optique de von Eller (1951).

Détermination de la structure

La projection (00.1) de la fonction de Patterson fait apparaître seulement 18 maxima intenses. Il y a deux raisons à cela:

(1) Un diagramme de Patterson à symétrie hexagonale est caractérisé par des équipollences multiples (Gay & Clastre, 1950).

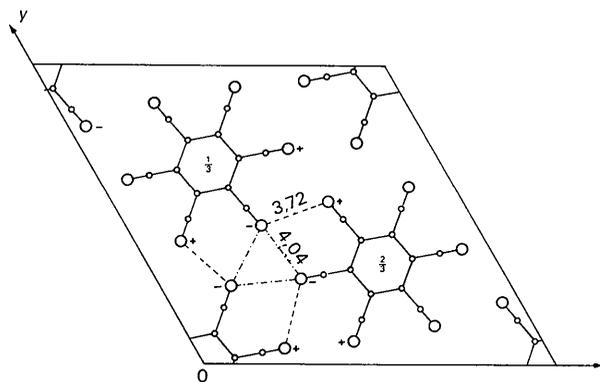


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (00.1).

(2) La méthode des superpositions (Gay & Clastre, 1950) fait apparaître les 6 atomes de brome de la molécule, dans des positions telles, que sur la projection, les vecteurs Br-Br intermoléculaires sont presque équipollents aux vecteurs Br-Br intramoléculaires.

La projection parallèlement à $[10.0]$ de la fonction de Patterson fait apparaître des atomes de brome au voisinage des niveaux $0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$.

La méthode de l'atome lourd a permis de situer approximativement les atomes de carbone.

La structure a ensuite été affinée automatiquement par la méthode des moindres carrés avec des programmes mis au point pour l'ordinateur IBM 1620. L'affinement a porté sur les positions atomiques, le coefficient d'échelle, les coefficients B_i d'agitation thermique isotrope de chacun des atomes. Les taches de densité faibles, non mesurables sur les rétogrammes n'ont pas été introduites dans l'affinement automatique.

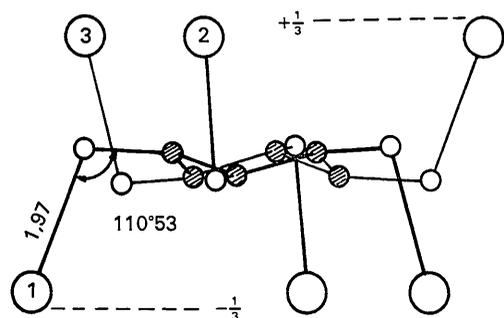


Fig. 2. La molécule projetée suivant a . Les cotés des atomes C_{ar} ont été exagérées; en réalité le noyau benzénique est quasi-plan.

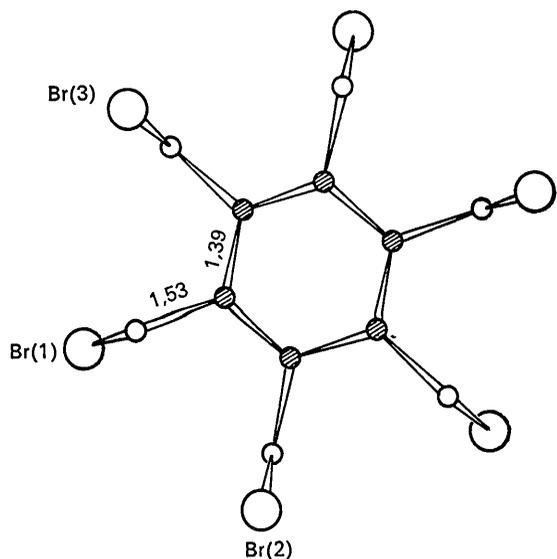


Fig. 3. La molécule projetée sur le plan (00.1) . On remarquera que les radicaux CH_2Br ne sont pas exactement dans les plans de symétrie du noyau benzénique.

Le facteur de reliabilité final est $R=0,093$ en tenant compte des taches non observées (330 taches au total) et $R=0,087$ en les omettant (302 taches au total).

Le Tableau 2 donne les valeurs des facteurs observés et calculés pour les 330 taches.

Tableau 1. Coordonnées atomiques finales

	x	y	z	B
C_{ar}	0,0920	0,0170	-0,0040	0,70 Å ²
C_{me}	0,1935	0,0360	-0,0180	1,50
Br	0,2441	0,0402	0,3179	2,17

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

$h k l$	F_o	F_c
3 0 0	42.7	- 30.7
6 0 0	99.4	- 98.0
12 0 0	67.7	- 66.4
15 0 0	28.8	- 25.2
1 1 0	35.9	- 44.0
7 1 0	32.5	- 46.7
10 1 0	62.1	- 46.3
13 1 0	63.6	- 52.6
16 1 0	43.0	- 53.2
2 2 0	119.5	-127.6
5 2 0	129.3	-130.6
8 2 0	280.7	-291.3
11 2 0	133.2	-126.5
14 2 0	73.8	- 54.1
3 3 0	153.4	-176.2
6 3 0	102.1	- 93.5
9 3 0	93.6	- 79.8
12 3 0	144.3	-152.6
15 3 0	59.8	- 77.2
1 4 0	60.2	- 65.8
4 4 0	14.6	8.3
7 4 0	125.0	-123.3
10 4 0	84.4	- 79.0
13 4 0	91.4	- 70.2
16 4 0	73.4	- 62.4
2 5 0	94.3	- 75.8
5 5 0	76.6	- 73.5
8 5 0	283.6	-308.8
11 5 0	24.1	- 29.7
14 5 0	59.9	- 45.7
1 7 0	49.6	- 54.5
4 7 0	130.7	-143.4
7 7 0	111.3	-100.5
10 7 0	181.3	-168.0
13 7 0	42.7	- 51.1
16 7 0	133.4	-135.7
2 8 0	82.1	- 82.1
5 8 0	92.3	- 91.3
8 8 0	76.8	- 73.4
11 8 0	89.6	- 85.7
14 8 0	115.7	-113.1
3 9 0	23.3	- 18.5
6 9 0	24.9	- 20.9

$h k l$	F_o	F_c
7 10 0	75.7	78.9
2 11 0	171.2	177.6
8 11 0	26.1	- 20.0
3 12 0	86.7	- 79.0
6 12 0	83.9	- 78.8
1 13 0	101.2	- 89.8
4 13 0	35.3	- 51.5
7 14 0	105.5	-100.2
1 16 0	67.4	69.4
1 0 1	59.0	75.0
4 0 1	95.4	-123.1
7 1 1	324.6	-325.9
10 0 1	71.0	81.1
13 0 1	91.0	- 76.3
16 0 1	107.8	-141.7
1 1 1	118.1	-121.0
4 1 1	238.7	-237.8
7 1 1	61.0	76.5
10 0 2	29.8	- 33.1
6 2 1	136.7	-142.7
12 2 1	64.7	- 87.4
1 3 1	70.5	- 81.7
4 3 1	107.4	-100.4
7 3 1	70.0	- 83.8
10 3 1	56.7	- 51.5
13 3 1	37.7	- 34.0
16 3 1	368.3	-380.5
1 4 1	8.2	- 7.9
4 4 1	77.5	- 87.5
7 4 1	84.8	- 77.7
10 4 1	48.7	- 44.6
13 4 1	73.2	- 80.2
16 4 1	156.2	-152.2
1 5 1	53.2	- 58.7
4 5 1	71.0	- 55.3
7 5 1	173.8	-196.9
10 5 1	101.7	- 82.0
13 5 1	129.0	-105.0
16 5 1	142.2	-128.7
1 6 1	58.4	- 57.2
4 6 1	116.7	-121.0
7 6 1	72.6	- 69.0

Table 2 (cont.)

h k l	F ₀	F _c
11 7 1	65.3	- 66.9
0 8 1	57.5	- 56.2
6 8 1	51.4	- 73.1
9 8 1	66.8	- 66.3
1 9 1	251.9	255.6
7 9 1	44.7	- 36.3
10 9 1	63.9	- 74.3
2 10 1	91.6	- 82.4
6 10 1	135.5	- 125.9
11 11 1	141.2	- 116.7
3 11 1	86.5	- 78.5
6 11 1	84.0	- 79.1
1 12 1	96.4	- 91.7
4 12 1	103.8	- 93.1
7 12 1	41.0	- 56.0
5 13 1	68.4	- 76.7
0 14 1	142.0	132.2
1 15 1	57.4	- 50.4
2 15 1	39.4	- 51.7
4 15 1	56.5	- 70.2
1 16 1	165.6	- 194.8
2 16 1	23.5	- 35.6
4 17 1	136.6	- 145.8
1 18 1	308.8	- 337.8
6 18 1	40.2	- 39.2
2 19 1	75.0	- 71.2
5 19 1	141.6	- 140.9
8 19 1	131.8	- 146.6
1 20 1	73.7	- 78.1
4 20 1	171.2	- 178.1
3 21 1	74.4	- 76.0
6 21 1	77.3	- 72.2
2 22 1	80.3	- 95.2
8 22 1	109.7	- 99.9
5 23 1	66.7	- 74.4
1 24 1	249.0	238.2
1 13 1	7.7	- 1.1
4 13 1	229.5	221.7
7 13 1	30.5	- 26.7
10 13 1	103.3	- 96.9
6 14 1	101.5	- 85.7
9 14 1	149.0	- 134.3
2 15 1	56.2	- 51.1
5 15 1	122.6	- 111.0
11 15 1	63.8	- 75.0
14 15 1	58.3	- 57.7

Table 2 (cont.)

h k l	F ₀	F _c
8 9 2	103.9	104.3
0 10 2	86.2	- 87.6
3 10 2	140.4	- 134.8
6 10 2	81.8	- 70.1
4 11 2	74.9	- 76.4
1 12 2	61.4	- 63.3
3 13 2	55.5	- 42.6
2 14 2	47.1	- 38.1
1 15 2	41.4	- 44.6
4 16 2	315.1	332.6
3 17 2	24.1	- 29.0
6 17 2	109.0	- 101.9
2 18 2	82.7	- 82.9
5 18 2	212.5	- 186.1
1 19 2	141.9	- 164.2
4 19 2	7.1	- 3.4
6 10 2	87.6	- 90.5
9 10 2	205.6	224.5
3 11 2	225.9	219.4
6 11 2	40.1	- 26.1
1 12 2	206.5	211.4
7 12 2	70.1	- 62.6
10 12 2	144.3	- 115.6
6 13 2	162.5	- 141.0
2 14 2	76.3	- 81.7
5 14 2	103.1	- 93.7
8 14 2	53.5	- 57.6
8 14 2	52.7	- 54.0
11 14 2	70.4	- 78.2
10 15 2	122.0	- 109.1
13 15 2	35.6	- 33.8
12 16 2	67.6	- 50.7
15 16 2	89.7	- 72.0
11 17 2	116.5	- 105.5
3 0 3	61.9	- 56.8
6 0 3	115.3	- 119.0
1 1 3	19.0	- 18.5
4 1 3	305.3	316.5
2 2 3	32.7	- 28.2
5 2 3	36.9	- 33.9
8 2 3	211.0	208.2
3 3 3	162.8	- 160.6
6 3 3	70.2	- 45.7
1 4 3	79.5	- 77.0
4 4 3	32.1	23.4

h k l	F ₀	F _c
1 16 1	93.3	- 90.9
4 16 1	51.4	- 64.2
7 16 1	82.8	- 77.9
10 16 1	60.3	- 81.5
13 16 1	125.8	124.9
3 17 1	49.8	- 52.9
6 17 1	48.7	- 49.6
9 17 1	123.7	- 116.8
15 17 1	54.0	- 54.8
5 18 1	83.6	- 79.8
8 18 1	24.0	- 18.1
11 18 1	63.7	- 62.2
14 18 1	71.6	- 70.9
7 19 1	51.2	- 53.7
10 19 1	76.3	- 76.5
8 0 2	103.6	- 127.1
8 0 2	24.1	- 45.5
11 0 2	41.5	- 49.2
14 0 2	140.2	118.8
3 1 2	100.7	- 119.0
6 1 2	56.9	- 51.5
9 1 2	83.1	- 103.8
7 2 2	117.5	- 110.2
10 2 2	114.3	- 105.5
2 3 2	83.9	- 83.2
5 3 2	274.0	298.0
8 3 2	52.8	- 63.3
11 3 2	53.9	- 44.2
0 4 2	131.1	- 165.4
3 4 2	116.1	- 104.6
6 4 2	92.6	- 86.1
9 4 2	190.1	- 198.8
4 5 2	59.5	- 62.5
7 5 2	181.0	- 179.2
10 5 2	69.9	- 61.8
2 6 2	48.1	- 52.6
5 6 2	95.0	- 80.9
8 6 2	96.1	- 83.9
11 6 2	110.3	- 116.3
0 7 2	289.1	304.2
6 7 2	69.9	- 55.8
9 7 2	77.5	- 77.7
1 8 2	65.1	- 65.4
4 8 2	219.9	210.9
7 8 2	70.4	- 66.3
5 9 2	74.1	- 70.9

h k l	F ₀	F _c
7 4 3	109.3	- 116.1
2 5 3	81.2	- 66.6
5 5 3	91.2	- 75.4
3 6 3	229.1	209.7
1 7 3	75.2	- 68.3
2 8 3	159.7	- 140.4
1 9 3	80.1	- 94.9
2 4 3	112.3	- 118.5
1 5 3	305.1	318.0
3 6 3	74.7	- 62.0
5 7 3	148.4	- 147.8
9 7 3	17.0	- 18.0
1 8 3	50.1	- 50.1
4 8 3	9.5	- 13.2
7 8 3	109.0	- 126.1
3 9 3	79.7	- 82.5
9 9 3	201.7	218.2
2 10 3	217.4	204.3
8 10 3	55.4	- 51.8
4 11 3	56.9	- 57.6
7 11 3	126.5	- 120.8
1 0 4	40.2	- 50.1
7 0 4	167.5	- 187.8
2 1 4	89.6	- 102.4
0 2 4	48.5	- 54.2
3 2 4	38.7	- 37.3
6 2 4	105.0	- 108.2
1 3 4	56.1	- 53.7
4 3 4	114.2	- 92.0
7 3 4	64.1	- 53.7
2 4 4	200.5	139.9
3 5 4	42.4	- 44.8
6 5 4	149.0	- 146.6
6 6 4	148.6	- 151.4
4 6 4	42.9	- 36.4
2 7 4	42.6	- 45.6
1 9 4	150.4	150.0
2 3 4	237.9	249.8
5 3 4	162.4	- 143.9
5 6 4	23.4	- 18.4
4 7 4	99.2	- 93.2
3 8 4	193.3	- 183.2
6 8 4	15.1	- 10.3
8 9 4	60.1	- 41.9
3 9 4	128.7	- 126.0
4 10 4	158.6	- 149.4

Les positions atomiques ainsi obtenues sont:

Carbone aromatique	$x/a=0,0895$ $y/a=0,0134$ $z/c=-0,0005$ $B=0,78$
Carbone méthyl	$x/a=0,1897$ $y/a=0,0348$ $z/c=-0,0173$ $B=1,50$
Brome	$x/a=0,2441$ $y/a=0,0402$ $z/c=0,3179$ $B=2,17$

Discussion

Précision des coordonnées des atomes de carbone.

Les coordonnées ci-dessus conduisent aux distances interatomiques suivantes:

$$\begin{aligned} C_{ar}-C_{ar} &= 1,37_2 \text{ \AA} \\ C_{ar}-C_{me} &= 1,50_2 \\ C_{me}-Br &= 1,99_4 \end{aligned}$$

Ces valeurs s'écartent notablement de celles communément admises. Ceci peut s'expliquer ainsi:

La molécule comporte 6 atomes de brome (poids total=210 e) pour seulement 12 atomes de carbone (poids total=72 e). Les facteurs de structure observés sont entachés d'erreurs. Lorsque l'on tente de minimiser au mieux $\Sigma(F_o-F_c)^2$, ces erreurs peuvent entraîner des petits déplacements des atomes de carbone de faible poids, par rapport à leur position réelle.

Ces déplacements des atomes de carbone sont faibles (quelques millièmes de maille au plus). Le paramètre a de la maille de l'hexa(bromométhyl)benzène est grand (16,414 Å): une variation de 1/1000 de maille sur la coordonnée x ou y entraîne une variation des longueurs de liaison de près de 0,02 Å.

Correction des coordonnées des atomes de carbone.

Nous avons effectué la synthèse tridimensionnelle de Fourier-Bragg, des 302 taches observées. Les calculs ont été effectués à l'aide de l'ordinateur IBM 1620. Les signes des facteurs observés ont été déterminés par l'affinement préalable. Les maxima correspondant aux différents atomes ont pour coordonnées:

$$\begin{aligned} C_{ar} \quad &x/a=0,0945 \\ &y/a=0,0150 \\ &z/c=-0,0165 \\ C_{me} \quad &x/a=0,1950 \\ &y/a=0,0375 \\ &z/c=-0,0190 \\ Br \quad &x/a=0,2440 \\ &y/a=0,0402 \\ &z/c=0,3175 \end{aligned}$$

La comparaison avec les coordonnées issues de l'affinement automatique montre que:

(1) Le maximum apparent des densités électroniques des atomes de carbone est nettement décalé par rapport à la position donnée par l'affinement.

(2) Par contre, le maximum de densité des atomes de brome coïncide exactement avec la position donnée par l'affinement.

Les maxima de densité électronique des atomes légers sont déplacés, en particulier par l'effet de limitation de spectre. Cet effet est ici, important: L'agitation thermique est faible, la coupure est brutale entre les taches observées et celles qui sont de la sphère de résolution.

Nous avons appliqué à la synthèse tridimensionnelle la méthode de correction de Booth (1946).

Resultats

Les coordonnées atomiques finales sont données par le Tableau 1.

Les différences, entre les coordonnées des atomes légers obtenues par l'affinement automatique, et celles obtenues par synthèse de Fourier et correction de Booth sont de l'ordre de 3/1000 de maille*.

Après correction de Booth, les longueurs de liaison moléculaires, dans le cristal d'hexa(bromométhyl)benzène sont:

$$\begin{aligned} C_{ar}-C_{ar} &= 1,39_2 \text{ \AA} \\ C_{ar}-C_{me} &= 1,53_5 \\ C_{me}-Br &= 1,97_5 \end{aligned}$$

L'angle $C_{ar}-C_{me}-Br$ est égal à $110^\circ 53'$ donc très voisin de l'angle de valence tétraédrique du carbone.

Entre les atomes de brome d'une même molécule on note les distances (voir Fig. 1).

$$\begin{aligned} Br(1)-Br(2) &= 5,05 \text{ \AA} \\ Br(2)-Br(3) &= 6,44 \end{aligned}$$

Ces six atomes de brome se trouvent aux sommets d'un octaèdre presque régulier.

Les distances Br-Br intermoléculaires les plus courtes sont 3,72 et 4,04 Å.

Nous avons entrepris la structure de l'hexa(chlorométhyl)benzène, isomorphe du composé bromé. Nous nous proposons de vérifier si la correction de Booth (qui nous a permis de retrouver des distances interatomiques normales) était justifiée: dans ce cas les déplacements apparents des atomes devraient être proportionnels aux poids électroniques des atomes lourds.

Références

- BEINTEMA, J., TERPSTRA, P. VAN WEERDEN, J. (1935). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **57**, 963.
 BOOTH, A. D. (1946). *Proc. Roy. Soc. A*, **188**, 77.
 CAMERMAN, N. & TROTTER, J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 384.
 ELLER, G. VON (1951). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **232**, 2333.
 GAY, R. (1954). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, **77**, 1330.
 GAY, R. & CLASTRE, J. (1950). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **73**, 202.
 KITAIGORODSKII, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.

* Des écarts encore plus importants ont été constatés par Camerman & Trotter (1964) au cours de la détermination de la structure du méthyl-iodure de cleavamine.