

136. Études de composés d'addition des acides de LEWIS
XV. Recherches cristallographiques sur les composés formés par des
nitrodérivés avec le chlorure d'aluminium¹⁾

par **Pierre Gagnaux** et **Bernard-P. Susz**

(24 IV 61)

Dans des notes précédentes, nous avons étudié divers composés d'addition de nitrodérivés avec AlCl_3 , AlBr_3 et TiCl_4 , pour tenter de déterminer la nature de la liaison formée entre les molécules du donneur et de l'accepteur électroniques. Les recherches avaient porté tout d'abord sur la mesure du moment de dipôle, en solution dans le sulfure de carbone: les valeurs élevées qui ont été obtenues concordent bien avec l'hypothèse de l'existence d'une liaison dative entre le groupe fonctionnel $-\text{NO}_2$ et l'acide de LEWIS²⁾). Nous avons étudié ensuite l'absorption infrarouge de ces composés en solution et à l'état cristallin³⁾); bien qu'ils montrent vis-à-vis de ceux des nitrodérivés libres des modifications remarquables, ces spectres ne purent être interprétés de manière satisfaisante, alors que ceux des dérivés correspondants des cétones, déterminés dans le même laboratoire, avaient indiqué sans ambiguïté la formation d'une liaison dative⁴⁾).

Comme ces composés d'addition cristallisent en général très bien, nous en avons entrepris l'étude radiocristallographique, pour tenter de préciser leur structure. Les résultats préliminaires de ce travail forment le sujet de la présente note, consacrée essentiellement à la détermination des dimensions des mailles élémentaires et des groupes spatiaux de composés d'addition du type 1:1 formés par l'accepteur AlCl_3 monomère avec des nitrodérivés aromatiques substitués en para ainsi qu'avec le nitrométhane. Ce dernier composé a été étudié également au moyen de la spectrographie infrarouge en lumière polarisée, et les résultats ainsi obtenus feront l'objet d'une note séparée.

Si nous n'avons pas utilisé, comme précédemment, les composés formés avec l'accepteur AlBr_3 , c'est que les composés d'addition qu'il forme donnent lieu, sous l'influence des rayons X, à une fluorescence très marquée, qui avait été déjà signalée par RENES & MACGILLAVRY⁵⁾ pour Al_2Br_6 lui-même.

Partie expérimentale. — a) *Purification des composés utilisés.* Benzène, nitrobenzène, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ et CS_2 , selon²⁾).

Nitrométhane, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ et Al_2Cl_6 selon³⁾).

$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ et $p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ selon⁶⁾), puis recristallisés 3 fois dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (F. (corr.) $126,5^\circ$ et 174°).

Hexane technique FLUKA, séché sur P_2O_5 et distillé.

1) XIV^e communication: D. CASSIMATIS & B.-P. Susz, *Helv.* **44**, 943 (1961).

2) P. GAGNAUX, D. JANJIC & B. P. Susz, *Helv.* **41**, 1023 (1958).

3) P. GAGNAUX, D. JANJIC & B. P. Susz, *Helv.* **41**, 1322 (1958).

4) B. P. Susz & P. CHALANDON, *Helv.* **41**, 697, 1332 (1958).

5) P. A. RENES & C. H. MACGILLAVRY, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **64**, 275 (1945).

6) H. H. HODGSON, S. BIRTWELL & J. WALKER, *J. chem. Soc.* **1941**, 770.

b) *Méthode générale de préparation et de cristallisation des composés d'addition étudiés.* Les composés étudiés étant tous sensibles à l'action de l'humidité atmosphérique, la plupart des manipulations décrites ci-dessous, ainsi que la préparation des monocristaux pour l'enregistrement des rétigrammes, ont été effectués dans une cage à gants dont l'air est desséché par circulation forcée au travers d'une tour remplie de silicagel (humidité relative inférieure à 5%).

Le composé nitré utilisé, en solution benzénique, est ajouté à la masse équimoléculaire de $AlCl_3$, préalablement placée dans un ballon rodé. On agite jusqu'à dissolution complète, puis introduit de l'hexane sec pour précipiter le composé d'addition. On chauffe alors le mélange sous pression réduite au bain-marie de manière à redissoudre complètement le composé, ce qui se produit entre 45° et 60° . Le ballon de réaction est placé ensuite dans un vase DEWAR contenant de l'eau portée à cette même température. Après une douzaine d'heures de refroidissement très lent dans le DEWAR, les cristaux formés sont filtrés sous pression réduite, à l'abri de l'humidité.

c) *Détermination des paramètres cristallographiques.* Nous avons utilisé des monocristaux d'environ $0,2 \times 0,2 \times 1$ mm³, introduits, à l'abri de l'humidité, dans des tubes en verre de LINDEMANN et fixés dans ces tubes par une trace d'huile de paraffine, les tubes étant scellés dans la cage. La détermination des paramètres des mailles cristallines ainsi que le relevé des extinctions systématiques ont été effectués sur des clichés établis à l'aide d'un rétigraphe de RIMSKY (ENRAF-NONIUS, Delft) avec le rayonnement K du Cu filtré par Ni, ainsi que par un dispositif à cristal tournant et film fixe cylindrique, monté également sur le châssis du rétigraphe. La précision de nos mesures peut être estimée par l'écart standard, égal à $\pm 3\%$ sur les paramètres et à $\pm 0,5^\circ$ sur les angles.

Densité et analyse: Les densités d_m (g cm⁻³) ont été mesurées, dans l'iso-octane, par la méthode pycnométrique à 25° .

La composition équimoléculaire 1:1 de ces complexes ayant été déjà suffisamment établie par des travaux antérieurs²⁾³⁾, seul le chlore a été dosé, par la méthode potentiométrique.

Z étant le nombre de molécules par maille élémentaire convenant à d_m et au volume V de cette maille, la «densité calculée» est égale par définition à $d_c = Z \cdot M / V \cdot N$ (M = masse moléculaire du composé d'addition, $N = 6,02 \times 10^{23}$ moléc/mole).

$p\text{-}C_6H_4NO_2, AlCl_3$: préparation selon la méthode générale indiquée ci-dessus.

$C_7H_7O_2NCl_3Al$ Calc. Cl 39,3% Tr. 39,1%

Triclinique (pseudo-monoclinique): $a = 8,27 \text{ \AA}$, $b = 12,20 \text{ \AA}$; $c = 12,10 \text{ \AA}$; $\beta = 100,9^\circ$; $V = 1199 \text{ \AA}^3$; $d_m = 1,53$; $Z = 4$; $d_c = 1,50 \text{ g cm}^{-3}$.

Groupe spatial: $P1$ ou $P\bar{1}$.

$p\text{-}C(CH_3)_3C_6H_4NO_2, AlCl_3$: préparation selon la méthode générale.

$C_{10}H_{13}O_2NCl_3Al$ Calc. Cl 33,9% Tr. 33,7%

Triclinique: $a = 8,17 \text{ \AA}$, $b = 9,34 \text{ \AA}$, $c = 9,78 \text{ \AA}$; $\alpha = 95,1^\circ$, $\beta = 99,8^\circ$, $\gamma = 95,6^\circ$; $V = 729 \text{ \AA}^3$; $d_m = 1,35$; $Z = 2$; $d_c = 1,42 \text{ g cm}^{-3}$.

Groupe spatial: $P1$ ou $P\bar{1}$.

$p\text{-}ClC_6H_4NO_2, AlCl_3$: préparation selon la méthode générale.

$C_6H_4O_2NCl_4Al$ Calc. Cl 36,5% Tr. 36,3%

Triclinique (pseudo-monoclinique): $a = 8,46 \text{ \AA}$, $b = 9,34 \text{ \AA}$, $c = 7,30 \text{ \AA}$; $\beta = 100,1^\circ$; $V = 568 \text{ \AA}^3$; $d_m = 1,68$; $Z = 2$; $d_c = 1,70 \text{ g cm}^{-3}$.

Groupe spatial: $P1$ ou $P\bar{1}$.

$p\text{-}BrC_6H_4NO_2, AlCl_3$: préparation selon méthode générale.

$C_6H_4O_2NCl_3BrAl$ Calc. Cl 31,7% Tr. 30,9%

Triclinique (pseudo-monoclinique): $a = 8,56 \text{ \AA}$, $b = 9,38 \text{ \AA}$, $c = 7,41 \text{ \AA}$; $\beta = 98,7^\circ$; $V = 588 \text{ \AA}^3$; $d_m = 1,89$; $Z = 2$; $d_c = 1,89 \text{ g cm}^{-3}$.

Groupe spatial: $P1$ ou $P\bar{1}$.

$p\text{-}IC_6H_4NO_2, AlCl_3$: préparation selon méthode générale; F. 145° (corr.) (avec déc.).

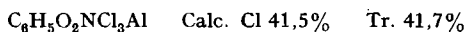
$C_6H_4O_2NCl_3IAl$ Calc. Cl 27,8% Tr. 27,7%

Monoclinique: $a = 9,26 \text{ \AA}$, $b = 9,11 \text{ \AA}$, $c = 15,07 \text{ \AA}$; $\beta = 91,4^\circ$; $V = 1271 \text{ \AA}^3$; $d_m = 2,01$; $Z = 4$; $d_c = 2,00 \text{ g cm}^{-3}$.

Groupe spatial: $P2_1/c$.

$C_6H_5NO_2, AlCl_3$: Ce complexe peut cristalliser sous deux formes polymorphes, l'une monoclinique (I), l'autre monoclinique pseudo-orthorhombique (II).

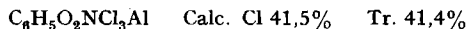
Forme I. Des quantités équimoléculaires de nitrobenzène et $AlCl_3$ sont mélangées en présence de sulfure de carbone, milieu où le composé d'addition est peu soluble. Le précipité formé est redissous par l'addition du plus petit volume possible de benzène. On introduit ensuite de l'hexane technique jusqu'à précipitation complète du composé $C_6H_5NO_2, AlCl_3$. Au bain-marie, on porte ensuite la température à 40° , qui ne peut pratiquement être dépassée à cause de la présence du dissolvant. Tout ne se redissout pas, ce qui est indispensable. On cristallise ensuite comme dans la méthode générale indiquée ci-dessus. Il se sépare des aiguilles jaunes, très brillantes et bien formées; F. 94° (corr.).



Monoclinique: $a = 6,37 \text{ \AA}$, $b = 8,48 \text{ \AA}$, $c = 20,94 \text{ \AA}$; $\beta = 99,3^\circ$; $V = 1116 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $d_c = 1,53 \text{ g cm}^{-3}$.

Groupe spatial: $P2_1/n$ (équivalent à $P2_1/c$).

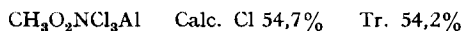
Forme II. Des quantités équimoléculaires de nitrobenzène et $AlCl_3$ sont mélangées en présence de benzène. La réaction terminée et la dissolution étant complète, on ajoute un volume de sulfure de carbone allant du double au triple de celui de C_6H_6 et l'on précipite ensuite partiellement le composé d'addition avec de l'hexane technique. Lorsqu'on réchauffe au bain-marie à 40° , tout se redissout. On cristallise ensuite comme dans la méthode générale. Il se forme de beaux cristaux aciculo-tabulaires, de couleur jaune; F. 94° (corr.).



Monoclinique (pseudo-orthorhombique): $a = 8,08 \text{ \AA}$, $b = 17,72 \text{ \AA}$, $c = 7,82 \text{ \AA}$; $V = 1119 \text{ \AA}^3$; $d_m = 1,52$; $Z = 4$; $d_c = 1,52 \text{ g cm}^{-3}$.

Groupe spatial: $P2_1/c$.

$CH_3NO_2, AlCl_3$: préparé selon la méthode générale, il donne de petits cristaux aciculaires incolores, orientés selon a . Par évaporation lente d'une solution benzénique du complexe dans la cage, il se forme de beaux cristaux prismatiques dont la direction d'allongement correspond au paramètre c . F. 96° (corr.).



Orthorhombique: $a = 13,34 \text{ \AA}$, $b = 7,71 \text{ \AA}$, $c = 7,27 \text{ \AA}$; $V = 748 \text{ \AA}^3$; $d_m = 1,68$; $Z = 4$; $d_c = 1,72 \text{ g cm}^{-3}$.

Groupe spatial: $Pna2_1$ ou $Pnam$.

Discussion des résultats. — Les composés étudiés donnent en général de très bons monocristaux, avec des faces bien développées et, par là, facilement orientables optiquement. Ils supportent très bien les irradiations aux rayons X, même prolongées, ce qui confirme les observations faites précédemment³⁾ sur les composés des nitrodérivés avec $AlBr_3$ à propos de $p\text{-CH}_3C_6H_4NO_2$ I et II. Les rétigrammes obtenus sont excellents et confirment l'existence des composés d'addition.

Cependant, la détermination des paramètres des mailles élémentaires et du groupe spatial de cette série de composés, qui ne diffèrent entre eux que par le substituant en position para, n'apporte que peu de renseignements nouveaux sur leur structure.

Tout d'abord et contrairement à notre attente, malgré la ressemblance de structure chimique générale de la série étudiée, nous ne rencontrons que deux cas d'isomorphisme au point de vue des groupes spatiaux, celui des chloro- et bromo-nitrobenzènes- $AlCl_3$, dont les mailles élémentaires, renfermant deux molécules, ne diffèrent entre elles que de quelques %. Les différences sont si peu marquées qu'elles ne permettent pas d'en tirer des conclusions sur l'orientation des molécules dans le cristal.

On remarquera le nombre relativement élevé de pseudosymétries, où le réseau présente une symétrie plus élevée que celle du motif. Dans tous les cas étudiés, la

molécule du composé d'addition occupe une position générale à l'intérieur de la maille: elle ne présente donc aucune symétrie propre.

Comme pour les composés d'addition formés à partir du bromure d'aluminium³⁾, nous retrouvons ici un cas de polymorphisme ($C_6H_5NO_2$, $AlCl_3$ monoclinique et pseudo-orthorhombique). Mais les spectres infrarouges et les F. des deux formes sont pratiquement identiques; elles semblent d'ailleurs également stables à la température ordinaire et nous n'avons pas remarqué de passage d'une forme à l'autre sous l'état solide. Contrairement au cas des composés de $AlBr_3$ rappelé ci-dessus, nous ne pensons donc pas que la structure chimique de la molécule soit différente dans les deux formes.

L'objet de ces recherches étant de poursuivre l'étude de la structure par l'analyse de l'intensité des réflexions X, la question qui se pose en conclusion de cette étude préliminaire est de voir lequel de ces composés d'addition se prêterait le mieux à une étude structurale plus poussée; $p-ClC_6H_4NO_2$, $AlCl_3$ et $p-BrC_6H_4NO_2$, $AlCl_3$ sembleraient tout d'abord particulièrement intéressants, à cause de la présence de l'atome halogène, mais à condition que leur groupe spatial soit $\bar{P}1$. Des projections de PATTERSON, obtenues pour ces deux corps au moyen du photosommateur de VON ELLER⁷⁾, avec des intensités corrigées par les facteurs de LORENTZ et de polarisation, semblent malheureusement indiquer que le groupe est $P1$, non centré. Quant aux deux formes de $C_6H_5NO_2$, $AlCl_3$, quoique très bien cristallisées, elles ne donnent pas de faisceaux réfléchis avec une valeur de $\sin \theta/\lambda$ supérieure à 0,50. Des projections de PATTERSON ont été toutefois établies et leur interprétation est en cours.

Le composé d'addition qui semble alors promettre le plus de succès pour une analyse complète est $p-IC_6H_4NO_2$, $AlCl_3$. Les fonctions de PATTERSON pour les projections ab et bc de la maille monoclinique ont été établies; elles ont permis de localiser les atomes d'iode et, au moyen de leurs contributions, de calculer, en première approximation, les signes des facteurs de structure F . Toutefois, les projections de FOURIER établies avec ces signes et les F_{obs} n'ont pu encore être interprétées de manière satisfaisante: la disposition particulière des molécules dans la maille cristalline est telle qu'elles se superposent dans les deux projections étudiées, ce qui complique considérablement leur étude.

Nous exprimons notre vive reconnaissance au FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE qui a mis à la disposition du Laboratoire l'appareillage rétigraphique et un subside de recherche.

SUMMARY

A preliminary survey is presented of the crystallographic properties of some 1:1 molecular addition compounds formed by $AlCl_3$ with nitromethane or para-substituted nitrobenzenes. Are given: method of preparation, density, crystallographic parameters and system, number of molecules in the elementary cell and, when made available by observation of selection rules, spatial groups.

A brief discussion of the data shows that no general correlation exists between chemical structure and crystallographic properties. The study of *p*-iodo-nitrobenzene- $AlCl_3$ seems the most promising for determination of structure.

Laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève

⁷⁾ Don de la SOCIÉTÉ ACADÉMIQUE DE GENÈVE.