

Structure du Diméthyl-3,4 Phénol à -130°C

PAR M. T. VANDENBORRE, H. GILLIER-PANDRAUD,* D. ANTONA ET P. BECKER

Laboratoire de Recherche de Chimie Systématique de l'Université Paris VI, 8, rue Cuvier, 75005 Paris, France

(Reçu le 11 mai 1973, accepté le 21 juin 1973)

The crystal structure of 3,4-dimethylphenol has been investigated at -130°C from three-dimensional single-crystal X-ray data. The crystals are triclinic, space group $P\bar{1}$, and there are six molecules in the unit cell ($a=10.31$, $b=10.63$, $c=10.17$ Å, $\alpha=111^{\circ}.1$, $\beta=91^{\circ}.6$, $\gamma=100^{\circ}.5$). The structure was solved by direct methods with the *MULTAN* program for phase determination and successive Fourier syntheses. The refinement, based on 2790 independent reflexions, led to a value of 0.11 for R . The molecules are linked by hydrogen bonds to form hexamers. All hydrogen atoms were located. Systematic deformations of the benzene ring have been observed.

L'étude structurale du diméthyl-3,4 phénol s'inscrit dans une étude générale de dérivés monohydroxylés d'une part, et de dérivés de substitution du noyau benzénique d'autre part.

Etude expérimentale

Par évaporation lente d'une solution dans l'éther de pétrole nous avons obtenu des cristaux limpides polyédriques, ne comportant pas de direction d'allongement apparente. Les enregistrements des diagrammes de diffraction à -130°C ont été effectués à l'aide d'un goniomètre de Weissenberg muni d'un dispositif Renaud-Fourme (Renaud & Fourme, 1967). A -130°C les paramètres de la maille triclinique sont les suivants:

$$\begin{aligned} a &= 10,31 \pm 0,04 \text{ \AA} & \alpha &= 111^{\circ} 1 \pm 0^{\circ} 5 \\ b &= 10,63 \pm 0,04 & \beta &= 91^{\circ} 6 \pm 0^{\circ} 5 \\ c &= 10,17 \pm 0,04 & \gamma &= 100^{\circ} 5 \pm 0^{\circ} 5 \end{aligned}$$

Une détermination des paramètres de maille à température ambiante a conduit à une densité théorique de 1,13 pour 6 molécules par maille, valeur en accord avec celle de la densité expérimentale à 20°C (1,11).

Les intensités des réflexions (2790 non nulles) ont été mesurées au microdensitomètre intégrateur puis corrigées des effets de Lorentz et de polarisation.

La centrosymétrie de la maille a été vérifiée par la méthode de Howells, Phillips & Rogers (1950). Le groupe spatial est donc $P\bar{1}$.

Détermination et affinement de la structure

La détermination de la structure a été effectuée par application du programme automatique *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) écrit pour IBM

* Adresse actuelle: UER de Médecine et Biologie Humaine, (Université de Paris XIII), 74, rue Marcel Cachin, 93000 Bobigny, France.

Tableau 1. Coordonnées atomiques réduites

	Molécule 1			Molécule 2			Molécule 3		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
O	0,3576 (3)	0,7625 (3)	0,3778 (4)	0,6187 (3)	0,8163 (3)	0,4699 (4)	0,7071 (3)	0,0440 (3)	-0,2985 (4)
C(1)	0,2830 (4)	0,6361 (4)	0,3708 (6)	0,7092 (4)	0,7980 (4)	0,3686 (6)	0,6910 (4)	0,0631 (4)	-0,1592 (6)
C(2)	0,1473 (4)	0,6071 (4)	0,3345 (7)	0,6669 (4)	0,6899 (4)	0,2414 (7)	0,6293 (4)	0,1632 (4)	-0,0749 (7)
C(3)	0,0663 (4)	0,4826 (4)	0,3257 (7)	0,7530 (4)	0,6644 (4)	0,1343 (6)	0,6189 (4)	0,1802 (5)	0,0627 (7)
C(4)	0,1241 (4)	0,3835 (4)	0,3518 (7)	0,8805 (4)	0,7485 (4)	0,1568 (6)	0,6685 (4)	0,0977 (4)	0,1228 (7)
C(5)	0,2616 (5)	0,4133 (4)	0,3886 (7)	0,9178 (4)	0,8566 (4)	0,2837 (7)	0,7287 (5)	-0,0072 (5)	0,0333 (8)
C(6)	0,3424 (4)	0,5390 (5)	0,3983 (7)	0,8337 (4)	0,8828 (4)	0,3907 (7)	0,7401 (5)	-0,0236 (5)	-0,1051 (7)
C(7)	-0,0821 (5)	0,4568 (5)	0,2903 (7)	0,7097 (4)	0,5478 (5)	-0,0031 (7)	0,5523 (5)	0,2928 (5)	0,1538 (7)
C(8)	0,0388 (5)	0,2489 (4)	0,3432 (7)	0,9752 (5)	0,7222 (5)	0,0427 (8)	0,6578 (5)	0,1127 (6)	0,2720 (8)
H(1)	0,435 (7)	0,760 (7)	0,417 (7)	0,662 (7)	0,903 (7)	0,560 (7)	0,676 (7)	0,111 (7)	-0,332 (7)
H(2)	0,107 (7)	0,667 (7)	0,305 (7)	0,579 (7)	0,636 (7)	0,237 (7)	0,594 (7)	0,220 (7)	0,111 (7)
H(3)	0,301 (7)	0,336 (7)	0,396 (7)	1,004 (7)	0,905 (7)	0,293 (7)	0,763 (7)	-0,064 (7)	0,069 (7)
H(4)	0,443 (7)	0,556 (7)	0,422 (7)	0,870 (7)	0,964 (7)	0,478 (7)	0,785 (7)	-0,113 (7)	-0,159 (7)
H(5)	-0,122 (11)	0,536 (11)	0,274 (11)	0,713 (11)	0,587 (11)	-0,080 (11)	0,505 (11)	0,315 (11)	0,090 (11)
H(6)	-0,130 (11)	0,436 (11)	0,362 (11)	0,780 (11)	0,481 (11)	-0,030 (11)	0,470 (11)	0,231 (11)	0,175 (11)
H(7)	-0,120 (11)	0,381 (11)	0,200 (11)	0,619 (11)	0,500 (11)	0,009 (11)	0,630 (11)	0,351 (11)	0,219 (11)
H(8)	-0,020 (11)	0,210 (11)	-0,255 (11)	1,050 (11)	0,761 (11)	-0,010 (11)	0,553 (11)	0,080 (11)	0,275 (11)
H(9)	-0,027 (11)	0,262 (11)	0,410 (11)	0,922 (11)	0,789 (11)	0,080 (11)	0,690 (11)	0,031 (11)	0,280 (11)
H(10)	0,030 (11)	0,140 (11)	0,311 (11)	0,991 (11)	0,640 (11)	0,071 (11)	0,685 (11)	0,208 (11)	0,355 (11)

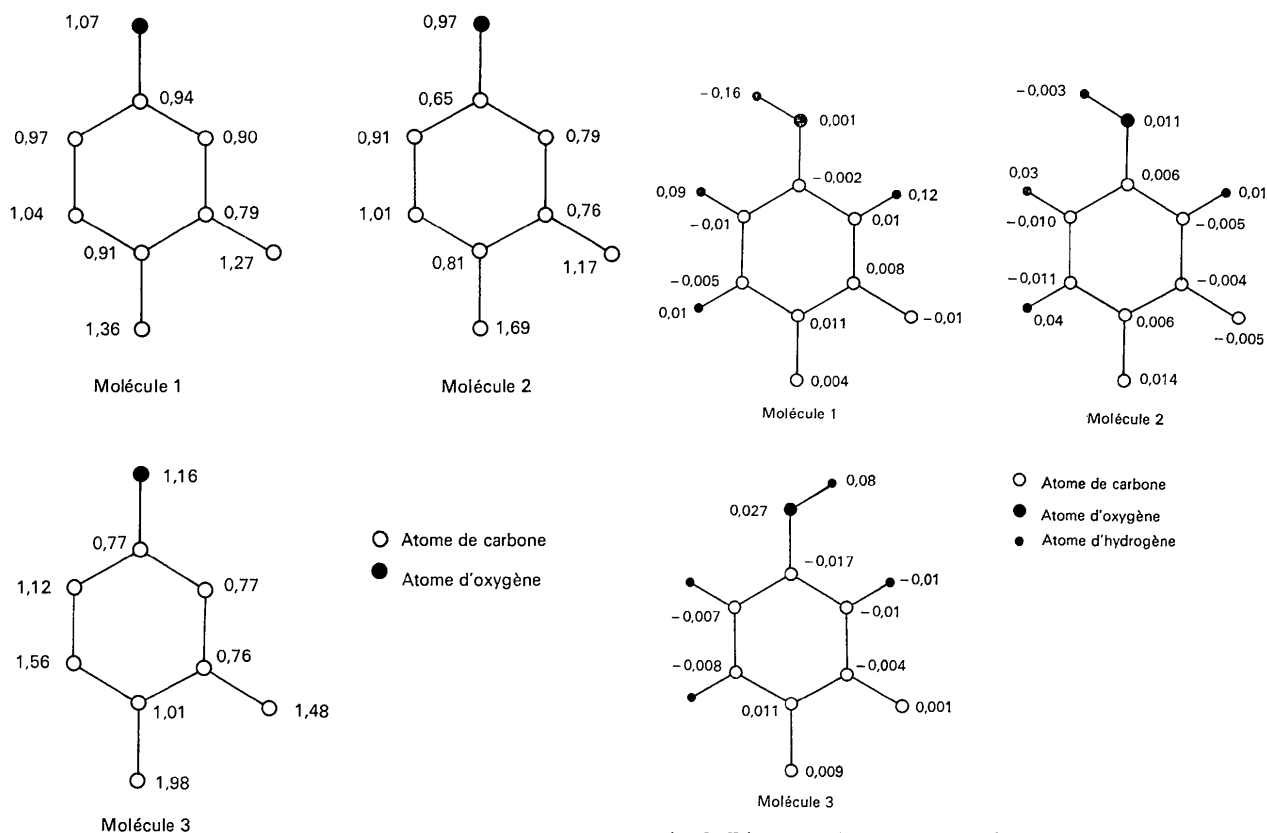


Fig. 1. Coefficients d'agitation thermique isotrope.

Fig. 2. Distances des atomes au plan moyen de chaque molécule (Å).

Tableau 2. Coefficients d'agitation thermique isotrope et anisotrope

Les valeurs β_{11} , β_{22} , β_{33} , β_{12} , β_{13} et β_{23} sont $\times 10^4$.

	B_{Iso}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Molécule 1	O	1,07 (12)	28 (3)	23 (3)	3 (6)	0 (2)	5 (3)
	C(1)	0,9 (2)	27 (4)	17 (4)	0 (9)	2 (3)	11 (5)
	C(2)	0,9 (2)	22 (4)	22 (4)	15 (9)	9 (3)	9 (4)
	C(3)	0,8 (2)	18 (4)	19 (4)	10 (9)	7 (3)	16 (4)
	C(4)	0,9 (2)	24 (4)	20 (4)	10 (9)	2 (3)	14 (4)
	C(5)	1,0 (2)	26 (4)	18 (5)	38 (10)	9 (3)	17 (5)
	C(6)	1,0 (2)	22 (4)	26 (4)	14 (9)	7 (3)	7 (4)
	C(7)	1,3 (2)	19 (4)	43 (5)	37 (11)	11 (3)	5 (5)
C(8)	1,4 (2)	41 (5)	11 (4)	51 (11)	3 (3)	24 (5)	
Molécule 2	O	0,97 (12)	24 (3)	27 (5)	5 (6)	3 (2)	18 (3)
	C(1)	0,7 (2)	20 (4)	11 (3)	0 (9)	2 (3)	5 (4)
	C(2)	0,8 (2)	21 (4)	9 (4)	20 (9)	0 (3)	5 (4)
	C(3)	0,8 (2)	19 (4)	15 (4)	12 (9)	5 (3)	3 (4)
	C(4)	0,8 (2)	15 (4)	18 (4)	9 (9)	4 (3)	5 (4)
	C(5)	1,0 (2)	23 (4)	20 (4)	12 (9)	0 (3)	0 (4)
	C(6)	0,9 (2)	18 (4)	18 (4)	22 (9)	0 (3)	3 (4)
	C(7)	1,2 (2)	19 (4)	20 (4)	36 (10)	0 (3)	9 (4)
C(8)	1,7 (2)	30 (4)	44 (5)	56 (11)	0 (3)	35 (5)	
Molécule 3	O	1,16 (12)	29 (3)	25 (3)	8 (6)	2 (2)	10 (3)
	C(1)	0,8 (2)	15 (4)	13 (4)	9 (9)	0 (3)	10 (4)
	C(2)	0,8 (2)	14 (4)	17 (4)	31 (10)	4 (3)	5 (5)
	C(3)	0,8 (2)	20 (4)	26 (4)	0 (9)	0 (3)	9 (4)
	C(4)	1,0 (2)	24 (4)	21 (4)	10 (10)	0 (3)	9 (4)
	C(5)	1,6 (2)	35 (5)	29 (5)	46 (12)	10 (4)	17 (6)
	C(6)	1,1 (2)	29 (4)	22 (4)	25 (10)	8 (3)	19 (5)
	C(7)	1,5 (2)	49 (5)	30 (5)	22 (11)	20 (4)	27 (5)
C(8)	2,0 (2)	43 (5)	57 (6)	35 (11)	6 (4)	8 (5)	

360/75. Pour 375 facteurs de structure normalisés, choisis parmi les plus forts, le programme a exploité les informations fournies par la relation de Sayre

$$S(Eh) = S\left(\sum_k E_k E_{h-k}\right)$$

à partir d'une base de 7 réflexions dont 3 déterminaient l'origine.

L'affinement a été effectué sur ordinateur IBM

370/165 à l'aide du programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962).

Nous avons d'abord affiné les coordonnées des atomes de carbone et d'oxygène, puis les coefficients d'agitation thermique de ces atomes et les facteurs de remise à l'échelle absolue, ce qui a fait passer le facteur *R* de 0,35 à 0,18. Une série différence tridimensionnelle a permis, à ce stade, de localiser les atomes d'hydrogène. Un affinement sur les coordonnées et

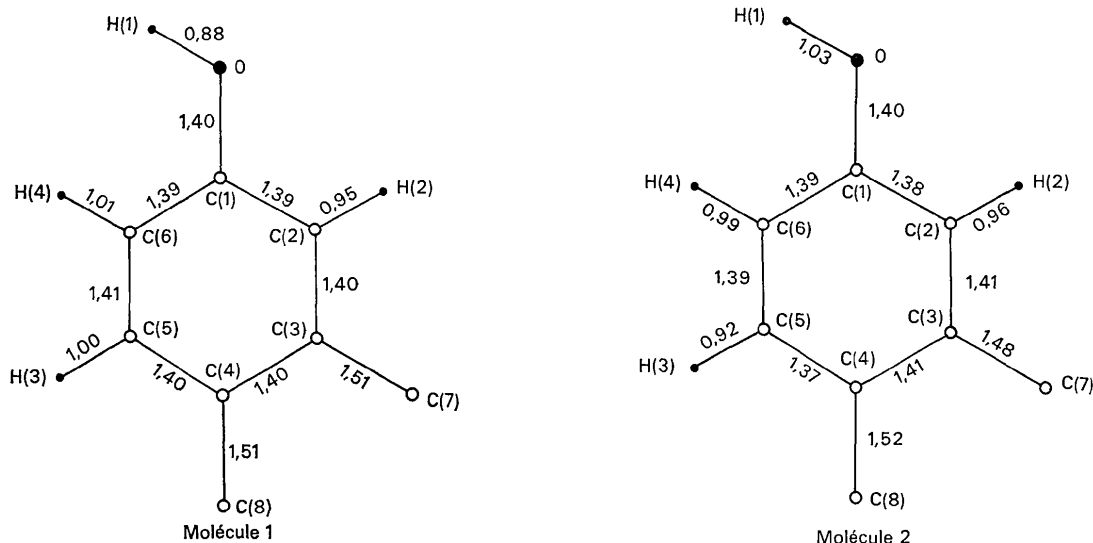
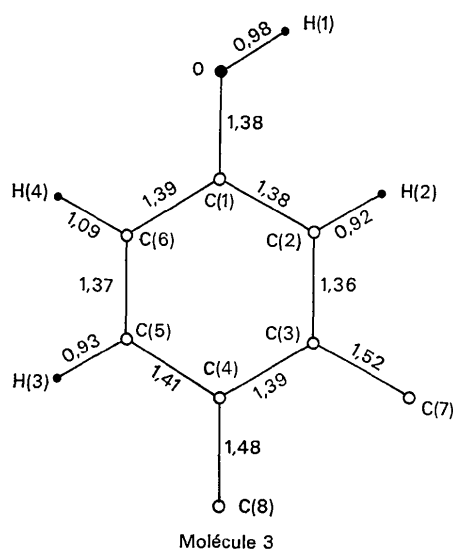


Fig. 3. Distances interatomiques (Å).



- Atome de carbone
- Atome d'oxygène
- Atome d'hydrogène

Fig. 3. (suite)

coefficients liés à ces atomes, exceptés ceux des groupements méthyle, suivi d'un affinement sur les facteurs de remise à l'échelle absolue et coefficients d'agitation thermique des atomes de carbone et d'oxygène, a réduit le facteur *R* de 0,18 à 0,11.

Description de la structure

Les coordonnées atomiques, exprimées en coordonnées réduites sont regroupées dans le Tableau 1.

La Fig. 1, donnant les facteurs de température isotrope, montre que l'agitation thermique, faible pour les atomes de carbone du cycle, est plus forte pour l'atome d'oxygène (pour deux molécules) et s'accroît nettement en ce qui concerne les atomes de carbone des groupements méthyle. Les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont reportés dans le Tableau 2. Comme cette étude a été réalisée à basse température, les écarts-types sont du même ordre de grandeur que les coefficients eux-mêmes.

Distances et angles

Les équations des plans moyens des trois molécules indépendantes, calculées par la méthode des moindres

carrés dans un système orthonormé, tel que Z soit confondu avec l'axe cristallographique c , X soit perpendiculaire à c dans le plan (a, c) et Y perpendiculaire à X et Z , s'écrivent :

$$\begin{aligned} X - 1,698Y - 4,013Z &= -14,765 \\ X - 1,124Y + 1,191Z &= -2,890 \\ X + 0,781Y + 0,011Z &= 7,423. \end{aligned}$$

X, Y, Z , sont exprimés en Å.

La distance de chaque atome au plan moyen moléculaire, retranscrite sur la Fig. 2, est inférieure à l'écart-type (0,01 Å). Il n'apparaît donc pas d'écart sensible à la planéité.

Les distances interatomiques données par la Fig. 3 admettent un écart-type de 0,02 Å pour C-C et C-O, et de 0,16 Å pour C-H. Les liaisons C-O (longueur moyenne 1,38 Å) et C-CH₃ (longueur moyenne 1,49 Å) sont plus courtes que les liaisons théoriques corre-

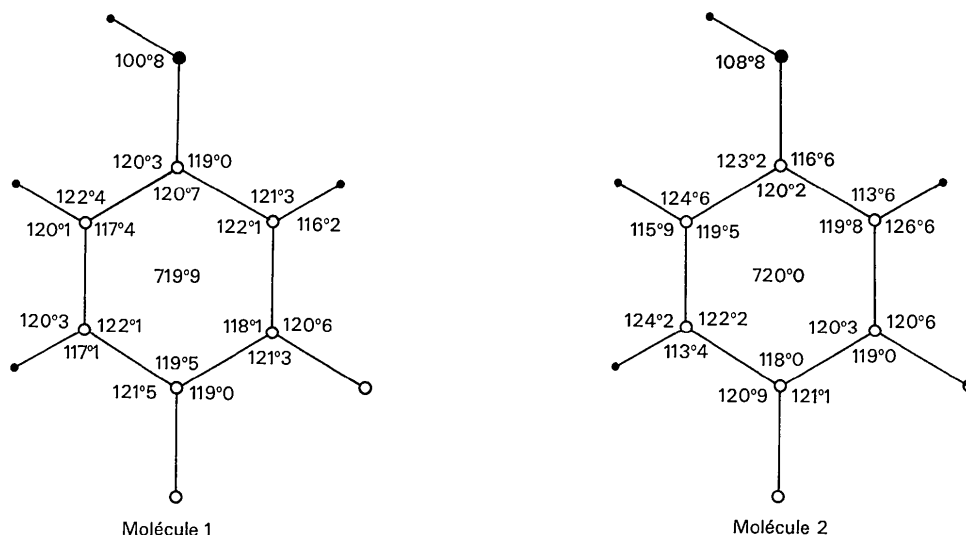


Fig. 4. Angles de valence en degrés.

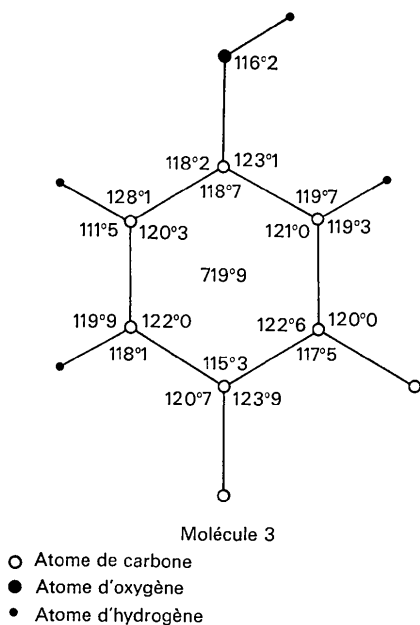


Fig. 4 (suite)

spondantes de valeurs respectives 1,43 et 1,54 Å. Ceci s'interprète par la conjugaison partielle entre le doublet de l'oxygène et les électrons du cycle, et l'hyperconjugaison entre le noyau benzénique et les groupements méthyle. Cet effet a été observé également pour d'autres composés analogues tels que les diméthyl-2,3, -2,5 et -2,6 phénols (Neuman & Gillier-Pandraud, 1973; Antona, Longchambon, Vandenborre & Becker, 1973) et le *p*-crésol (Bois, 1970).

Les angles de valence sont donnés par la Fig. 4. On remarque que la position de l'atome d'hydrogène de groupement hydroxyle est liée à la valeur des deux angles séparant la liaison O-OH des liaisons benzéniques adjacentes. L'angle situé du même côté de la liaison C-O que l'atome d'hydrogène est supérieur à l'autre :

$$\begin{aligned} \text{Molécules 1 et 2: } & \angle[\text{C}(6), \text{C}(1), \text{O}] > \angle[\text{C}(2), \text{C}(1), \text{O}] \\ \text{Molécule 3: } & \angle[\text{C}(2), \text{C}(1), \text{O}] > \angle[\text{C}(6), \text{C}(1), \text{O}]. \end{aligned}$$

Liaisons intermoléculaires

Les molécules, associées par liaisons hydrogène entre groupements hydroxyle (distance moyenne OH-O: 2,67 Å), se regroupent suivant des hexamères formés

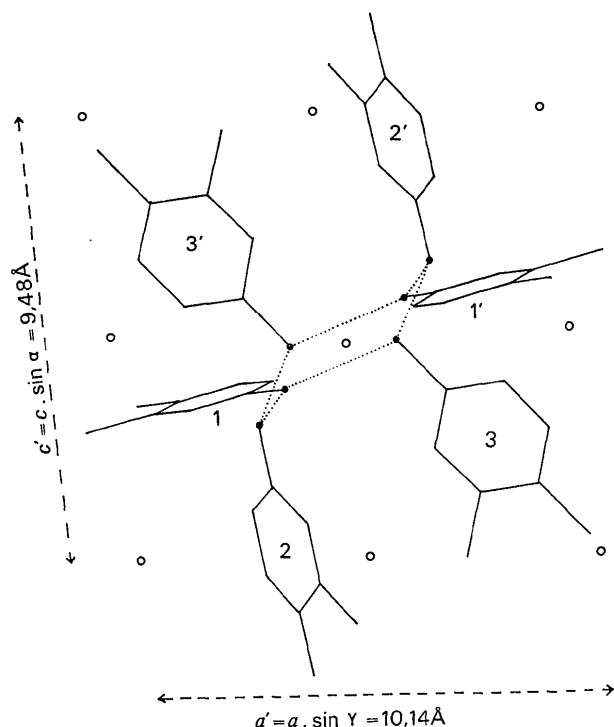


Fig. 5. Projection de la structure dans le plan perpendiculaire à l'axe b .

par trois molécules indépendantes (notées 1, 2, 3 sur la Fig. 5) et les trois autres molécules qui s'en déduisent par centre de symétrie (notées 1', 2', et 3'). L'hexagone ainsi constitué adopte une conformation 'chaise'.

Les distances des atomes d'oxygène aux plans moyens des différentes molécules ont été calculées. Ainsi, par exemple, O(2) (Fig. 6) étant donneur d'hydrogène pour la liaison O(2)-H(2)···O(3') et accepteur pour la liaison O(1)-H(1)···O(2), il a été vérifié que l'atome O(3') est peu éloigné du plan de la molécule 2 (0,19 Å) tandis que l'oxygène O(1) s'en éloigne beaucoup plus (1,41 Å). La même situation se présente pour les autres molécules. Deux faits montrent que l'oxygène n'est pas rigoureusement dans un état d'hybridation sp^2 : l'angle (C-O-H) est toujours inférieur à 120° et l'angle que forme la liaison OH avec le plan moyen du cycle auquel elle appartient est, pour la molécule 1 nettement plus grand que l'écart-type ($10^\circ 5$).

Une association moléculaire analogue à celle du diméthyl-3,4 phénol s'est rencontrée dans le p -crésol où il existe des tétramères (Bois, 1970), mais ce type d'association reste rare. En effet, dans la plupart des cas,

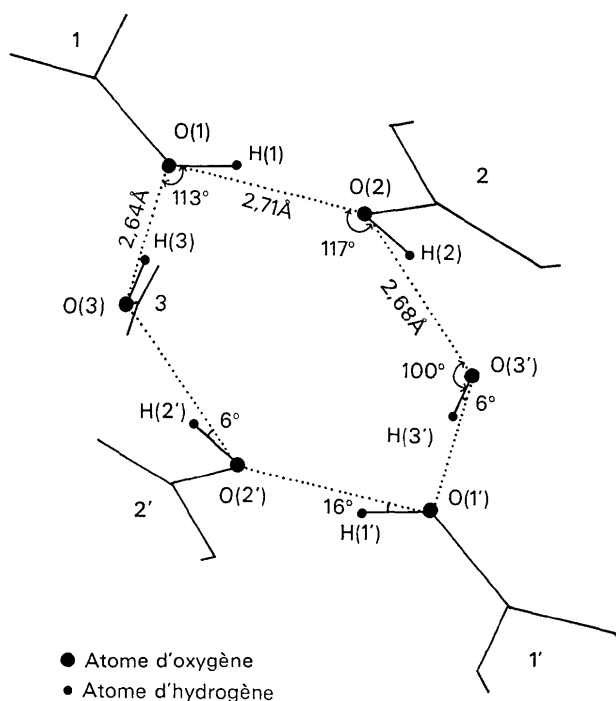


Fig. 6. Géométrie des liaisons hydrogène.

les molécules s'associent par liaisons hydrogène pour former des chaînes infinies dans les cristaux: diméthyl-2,3, -2,5 phénols (Neuman & Gillier-Pandraud, 1973), diméthyl-2,6 phénol (Antona *et al.*, 1973), *o*- et *m*-crésols (Bois, 1972; Bois, 1973), phénol (Gillier-Pandraud, 1967).

Références

- ANTONA, D., LONGCHAMBON, F., VANDENBORRE, M. T. & BECKER, P. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1372-1376.
 BOIS, C. (1970). *Acta Cryst.* B26, 2086-2092.
 BOIS, C. (1972). *Acta Cryst.* B28, 25-31.
 BOIS, C. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1011-1017.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368-375.
 GILLIER-PANDRAUD, H. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1988-1995.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* 3, 210-217.
 NEUMAN, A. & GILLIER-PANDRAUD, H. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1017-1023.
 RENAUD, N. & FOURME, R. (1967). *Acta Cryst.* 22, 695-698.