

## Structure Cristalline de la Bathophénanthroline (Diphényl-4,7 Phénanthroline-1,10)

PAR RENÉ CEOLIN, MICHÈLE MARIAUD ET PIERRE LEVILLAIN

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques, 2bis boulevard Tonnellé, 37032 Tours, France

ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques, rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

(Reçu le 17 juillet 1978, accepté le 22 mars 1979)

### Abstract

The crystal structure of bathophenanthroline (or 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline),  $C_{24}H_{16}N_2$ , has been determined by three-dimensional X-ray diffraction techniques. The crystals are orthorhombic, space group  $C2cb$ , with  $a = 7.253$  (3),  $b = 10.810$  (6),  $c = 21.14$  (1) Å,  $Z = 4$ . The asymmetric unit contains half a molecule. The structure was refined by least-squares techniques to a final  $R$  of 0.034 for 739 independent reflexions. The bathophenanthroline molecule is not planar and the phenanthroline group itself shows a non-negligible torsion around a twofold axis.

### Introduction

Pour expliquer certaines particularités du spectre d'absorption de la bathophénanthroline dans l'ultra-violet, Levillain & Bourdon (1972) admettent que la molécule de ce composé n'est pas plane. L'étude cristallographique a été entreprise dans le but de vérifier cette hypothèse. Des cristaux ont été préparés par évaporation d'une solution du produit commercial dans l'acétone.

### Données cristallographiques

Une étude préliminaire effectuée à l'aide d'une chambre de Weissenberg a montré que le réseau possède la symétrie orthorhombique. Les dimensions de la maille ont été déterminées avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 à partir des données angulaires de 15 réflexions. Les extinctions systématiques sont celles des deux groupes spatiaux  $Cmca$  ( $n^\circ 64$ ) et  $C2cb$  (symbole standard  $Aba2$ ,  $n^\circ 41$ ).

Les remarques suivantes permettent de montrer que le groupe  $C2cb$  est le plus vraisemblable. En effet, pour obtenir une masse volumique théorique du même ordre

de grandeur que celles d'autres composés organiques ayant à peu près la même composition, il faut admettre la présence de quatre molécules par maille. Ceci conduit à  $\mu_{calculée} = 1,33 \text{ Mg m}^{-3}$  et rend très improbables les positions 16(*g*) du groupe  $Cmca$ . Les positions 8(*f*) du même groupe impliquent, en contradiction avec l'hypothèse initiale, que la molécule est plane. Les positions les plus vraisemblables sont donc les positions 8(*b*) du groupe  $C2cb$ . Il en résulte que l'unité asymétrique contient une demi-molécule.

Il a été possible de vérifier que la structure est dépourvue de centre de symétrie, donc que son groupe spatial est bien le groupe  $C2cb$ , en montrant que la bathophénanthroline se comporte comme la poudre de quartz sous l'action du rayonnement émis par un laser à néodyme. L'expérience a été réalisée au Centre National d'Etudes des Télécommunications à l'aide du dispositif mis au point par Jerphagnon (1972).

Les intensités de 963 réflexions indépendantes, obtenues avec le rayonnement  $Mo K\alpha$ , ont été mesurées avec le diffractomètre déjà cité. Le domaine des mesures est défini par les relations:  $0 \leq \theta \leq 27^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 9$ ,  $0 \leq k \leq 13$  et  $0 \leq l \leq 27$ . 739 réflexions ont été conservées pour affiner la structure; leurs intensités vérifient la relation  $I > 2\sigma(I)$ .

### Détermination de la structure

Les positions approchées de l'atome d'azote et des atomes de carbone ont été déterminées en appliquant la procédure *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) à 112 facteurs de structure normalisés de valeur supérieure ou égale à 1,54.

Les paramètres atomiques ont été affinés avec le programme des moindres carrés de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Lorsque tous les 'atomes lourds' ont été affectés de coefficients d'agitation thermique anisotrope, une

série-différence a fait apparaître tous les atomes d'hydrogène. Les coordonnées atomiques de ces derniers ont seules été affinées. Les facteurs de température qui leur ont été attribués sont ceux des atomes de carbone auxquels ils sont liés.

La valeur finale obtenue pour le facteur  $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$  est égale à 0,034.\*

### Description de la structure et discussion

Les coordonnées atomiques relatives, les principales distances interatomiques et les angles des liaisons issues d'un même atome sont rassemblés respectivement dans les Tableaux 1, 2 et 3. L'unité asymétrique contient une demi-molécule de bathophénanthroline, c'est-à-dire un noyau phényle et la moitié d'un groupement phénanthroline. Les atomes de la deuxième moitié de la molécule (notés ') se déduisent de ceux de la première moitié par la transformation  $x, y, z \rightarrow x, \bar{y}, \bar{z}$ . La Fig. 1 précise les dénominations adoptées.

Comme l'avaient prévu Levillain & Bourdon (1972), la molécule de bathophénanthroline n'est pas plane.

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34111: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives et écarts-type*

(Les coordonnées des atomes d'hydrogène ont été multipliées par  $10^3$ , celles des autres atomes par  $10^4$ .)

	x	y	z
N(1)	0*	1060 (2)	5333 (1)
C(2)	4 (6)	2027 (3)	5723 (1)
C(3)	1566 (6)	2452 (3)	6036 (1)
C(4)	3258 (6)	1911 (3)	5921 (1)
C(5)	5018 (5)	442 (3)	5230 (1)
C(12)	1640 (5)	530 (3)	5209 (1)
C(13)	3343 (5)	958 (3)	5460 (1)
C(20)	4868 (6)	2314 (3)	6300 (1)
C(21)	5259 (6)	3576 (3)	6356 (1)
C(22)	6662 (7)	3971 (4)	6757 (2)
C(23)	7668 (6)	3120 (4)	7103 (2)
C(24)	7296 (6)	1876 (4)	7050 (2)
C(25)	5909 (6)	1464 (3)	6645 (1)
H(2)	879 (5)	243 (3)	580 (2)
H(3)	147 (6)	319 (3)	638 (2)
H(5)	625 (6)	71 (3)	540 (2)
H(21)	445 (5)	424 (3)	611 (2)
H(22)	690 (6)	492 (4)	678 (2)
H(23)	868 (6)	345 (3)	743 (2)
H(24)	808 (6)	120 (3)	729 (2)
H(25)	562 (6)	52 (3)	661 (2)

\* La coordonnée x de l'atome N(1) a été fixée arbitrairement à 0.

Tableau 2. *Principales distances interatomiques (Å) et écarts-type*

N(1)—C(2)	1,331 (4)	C(21)—C(22)	1,392 (5)
N(1)—C(12)	1,346 (4)	C(22)—C(23)	1,383 (6)
C(2)—C(3)	1,391 (4)	C(23)—C(24)	1,376 (5)
C(3)—C(4)	1,381 (4)	C(24)—C(25)	1,393 (4)
C(4)—C(13)	1,419 (4)	C(2)—H(2)	0,99 (4)
C(4)—C(20)	1,481 (4)	C(3)—H(3)	1,08 (3)
C(5)—C(5')	1,364 (5)	C(5)—H(5)	1,01 (4)
C(5)—C(13)	1,423 (4)	C(21)—H(21)	1,06 (4)
C(12)—C(12')	1,447 (5)	C(22)—H(22)	1,05 (4)
C(12)—C(13)	1,421 (4)	C(23)—H(23)	1,06 (4)
C(20)—C(21)	1,399 (4)	C(24)—H(24)	1,05 (4)
C(20)—C(25)	1,396 (4)	C(25)—H(25)	1,04 (4)

Tableau 3. *Angles des liaisons (°) et écarts-type*

C(2)—N(1)—C(12)	116,9 (3)	C(4)—C(13)—C(12)	117,1 (3)
N(1)—C(2)—C(3)	123,8 (3)	C(5)—C(13)—C(12)	119,1 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	120,0 (3)	C(4)—C(20)—C(21)	119,5 (3)
C(3)—C(4)—C(13)	117,8 (3)	C(4)—C(20)—C(25)	121,0 (3)
C(3)—C(4)—C(20)	118,7 (3)	C(21)—C(20)—C(25)	119,2 (3)
C(13)—C(4)—C(20)	123,4 (3)	C(20)—C(21)—C(22)	119,9 (3)
C(5')—C(5)—C(13)	121,2 (2)	C(21)—C(22)—C(23)	120,3 (4)
N(1)—C(12)—C(12')	117,1 (2)	C(22)—C(23)—C(24)	120,2 (4)
N(1)—C(12)—C(13)	123,8 (2)	C(23)—C(24)—C(25)	120,3 (4)
C(12')—C(12)—C(13)	119,1 (2)	C(20)—C(25)—C(24)	120,0 (3)
C(4)—C(13)—C(5)	123,8 (3)		

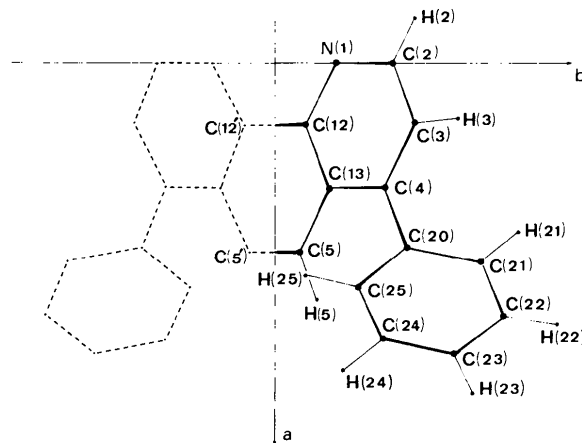


Fig. 1. Numérotation des atomes.

Non seulement les deux noyaux phényle ne sont pas dans le même plan que le noyau phénanthroline, mais ce dernier lui-même n'est pas plan et aucun des trois cycles qu'il contient n'est plan. La Fig. 2 représente la projection sur la face (100) de la molécule dont l'une des moitiés est constituée par les atomes mentionnés dans le Tableau 1. Elle montre la torsion progressive de la molécule de part et d'autre et symétriquement par rapport à l'axe binaire. Le Tableau 4 indique les valeurs de quelques angles qui précisent cette torsion à mesure que l'on s'éloigne de l'axe binaire. Le plan C(25)—C(20)—C(21) (noyau phényle) fait avec le plan C(3)—

C(4)–C(13) un angle de  $52,4^\circ$ . Il en résulte que les atomes d'hydrogène H(5) et H(25) qui paraissent proches sur une représentation plane sont en fait relativement éloignés l'un de l'autre (2,61 Å).

Les liaisons C–C du noyau phényle vont de 1,376 à 1,399 Å et admettent pour longueur moyenne 1,390 Å. Les angles formés par trois atomes de carbone voisins appartenant au même noyau sont tous égaux à  $120^\circ$  aux incertitudes près. Les valeurs trouvées pour les longueurs des liaisons du groupement phénanthroline sont, dans l'ensemble, en bon accord avec celles obtenues pour leurs homologues dans l'*ortho*-phénanthroline anhydre par Nishigaki, Yoshida & Nakatsu (1978); la différence la plus importante concerne C(5)–C(5') (1,364 au lieu de 1,331 Å). Compte tenu des incertitudes, ces deux valeurs restent compatibles.

Tableau 4. Angles ( $^\circ$ ) entre quelques plans et écarts-type

Atomes définissant le plan 1	Atomes définissant le plan 2	Angle ( $^\circ$ )
C(5') C(5) C(12)	C(12') C(12) C(5)	8,9 (4)
C(5) C(13) C(12)	C(12') C(13') C(5')	4,5 (2)
C(5) C(13) C(4)	C(2) C(4) C(13)	8,0 (3)
C(13) C(12) N(1)	C(2) C(3) C(4)	5,3 (4)
C(13) C(12) N(1)	N(1') C(12') C(13')	13,3 (2)
C(2) C(3) C(4)	C(4') C(3') C(12')	18,5 (2)
C(24) C(20) C(22)	C(24') C(20') C(22')	82,1 (2)
C(3) C(4) C(13)	C(25) C(20) C(21)	52,4 (2)

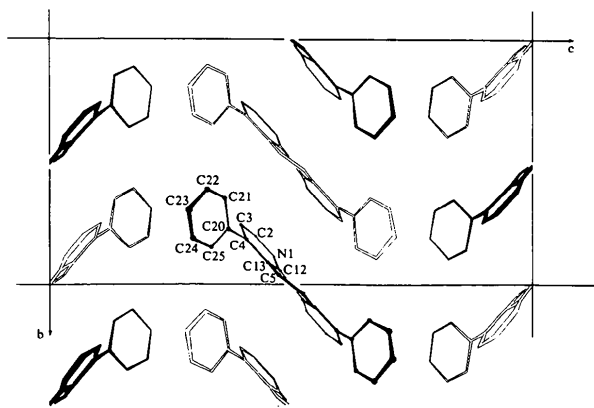


Fig. 2. Projection des atomes sur la face (100).

Tableau 5. Principales interactions de van der Waals (Å) et écarts-type

C(21)···N(1 <sup>i</sup> )	3,453 (4)	C(2)···C(23 <sup>ii</sup> )	3,576 (5)
C(21)···C(12 <sup>i</sup> )	3,367 (4)	C(2)···C(24 <sup>ii</sup> )	3,428 (5)
C(22)···C(12 <sup>i</sup> )	3,681 (5)	C(2)···C(25 <sup>ii</sup> )	3,605 (5)
C(22)···C(13 <sup>i</sup> )	3,690 (4)	C(3)···C(24 <sup>ii</sup> )	3,816 (5)
C(22)···C(4 <sup>i</sup> )	3,816 (5)	C(3)···C(23 <sup>ii</sup> )	3,690 (5)
N(1)···C(5 <sup>ii</sup> )	3,680 (4)	C(2)···C(5 <sup>iii</sup> )	3,836 (5)
C(2)···C(22 <sup>ii</sup> )	3,882 (5)	C(3)···C(5 <sup>iii</sup> )	3,822 (5)

Code de symétrie

- (i)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$
- (ii)  $-1 + x, y, z$
- (iii)  $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$

La géométrie de la bathophénanthroline explique la faible conjugaison entre les noyaux phényle et phénanthroline et, par suite, l'effet bathochrome, signalé par Levillain & Bourdon (1972), quand on passe de l'*ortho*-à la bathophénanthroline. Cette faible conjugaison se justifie aussi par la longueur de la liaison C(4)–C(20) (1,481 Å) qui ne diffère pas sensiblement des longueurs habituellement observées pour les liaisons 'simples'  $Csp^2-Csp^2$ .

Le Tableau 5 indique les principales interactions de van der Waals.

Nous remercions M Jerphagnon et ses collaborateurs du Centre National d'Etudes des Télécommunications pour l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée dans la détermination du groupe spatial.

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press.
- JERPHAGNON, J. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 262–267.
- LEVILLAIN, P. & BOURDON, R. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* n° 1, pp. 371–377.
- NISHIGAKI, S., YOSHIDA, H. & NAKATSU, K. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 875–879.