



Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl17>

Reaction Gaz-Solide Organique. Hydrolyse De Benzoxazinones et Naphtoxazinones

M. C. Etter^a, Z. U. Lipkowska^a, G. Precigoux^b,
F. Leroy^{b a}, C. Decoret^{c a}, F. Bayard^{c a}, J.
Royer^{c a} & J. Vicens^{c a}

^a University of Minnesota, Chemistry Department,
Minneapolis, Minnesota, 55455, USA

^b Université de Bordeaux I, Laboratoire de
Cristallographie, UA 144 du CNRS, F33405,
Talence, Cedex, France

^c Université Claude Bernard, Lyon I, Laboratoire
de Chimie Industrielle, UA 805 du CNRS, F69622,
Villeurbanne, Cedex, France

Version of record first published: 13 Dec 2006.

To cite this article: M. C. Etter, Z. U. Lipkowska, G. Precigoux, F. Leroy, C. Decoret, F. Bayard, J. Royer & J. Vicens (1988): Reaction Gaz-Solide Organique. Hydrolyse De Benzoxazinones et Naphtoxazinones, Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, 161:1, 67-76

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948808070240>

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

REACTION GAZ-SOLIDE ORGANIQUE. HYDROLYSE DE BENZOXAZINONES ET NAPHTOXAZINONES¹.

M.C. ETTER^a, Z.U. LIPKOWSKA^a, G. PRECIGOUX^b, F.
LEROY^b, C. DECORET^c, F. BAYARD^c, J. ROYER^c, and
J. VICENS^c.

a) University of Minnesota, Chemistry Department,
Minneapolis, Minnesota, 55455 USA.

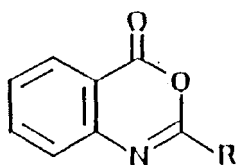
b) Université de Bordeaux I, Laboratoire de
Cristallographie, UA 144 du CNRS,
F33405 Talence Cedex France.

c) Université Claude Bernard, Lyon I, Laboratoire de
Chimie Industrielle, UA 805 du CNRS,
F69622 Villeurbanne Cedex France.

Abstract This communication reports the study of the reactivity of single crystals of benzoxazinones 1 and 2 and naphtoxazinones 3 and 4. Single crystals 1, 2 and 4 react anisotropically while single crystal 3 reacts randomly. The crystalline structures of 3 and 4 have been determined. The experimental results are rationalized by the use of the program of Gavezzotti and the program of Caillet and Claverie.

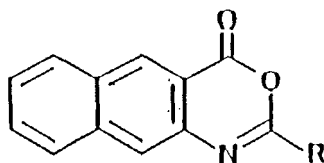
Les réactions de cristaux moléculaires avec des gaz font intervenir des molécules organiques, fixées dans une phase solide, réagissant avec des molécules gazeuses en phase fluide. Pour que la réaction ait lieu, les molécules de gaz doivent pénétrer la structure cristalline afin d'atteindre les centres réactifs. Au cours de ce processus, les événements dus à la réaction - formation de craquelures, de fractures etc... - donnent des informations sur le mécanisme moléculaire de la réaction. Par exemple, la direction d'une réaction peut être reliée à la morphologie du cristal. Ces observations sont ensuite

utilisées pour trouver des corrélations entre les forces intermoléculaires maintenant le cristal et le mécanisme de la réaction. Dans cette communication nous reportons nos résultats sur l'étude de l'hydrolyse de monocristaux de benzoxazinones 1 et 2 et de naphtoxazinones 3 et 4.



1 R = méthyle

2 R = phényle



3 R = méthyle

4 R = phényle

La réactivité des composés 1² et 2³ a déjà été décrite. 1 et 2 cristallisent sous forme d'aiguilles. L'hydrolyse neutre pour 1 et acide pour 2 s'effectue et se propage par destruction des extrémités de ces aiguilles^{2,3}

Le composé 3 cristallise sous forme de plaquettes allongées. L'hydrolyse acide de ces plaquettes s'effectue par destruction alléatoire du cristal. Le composé 4 cristallise sous forme d'aiguilles fines. L'hydrolyse de ce composé n'a pas lieu même en présence de vapeurs fortement acide (36 % HCl - H₂O). Les aiguilles sont cependant détruites par éclatement des extrémités.

L'arrangement moléculaire de 1 et 2 a déjà été décrit^{2,3}. La Figure 1 montre l'arrangement moléculaire de 3 (monoclinique, C2/c, a = 19,411 Å, b = 7,969 Å, c = 13,316 Å, β = 90,16°, Z = 8) dans la maille cristalline. Les molécules sont empilées et perpendiculaires à l'axe b. Deux molécules voisines sont reliées par un centre d'inversion le long de cet axe. La Figure 2 montre

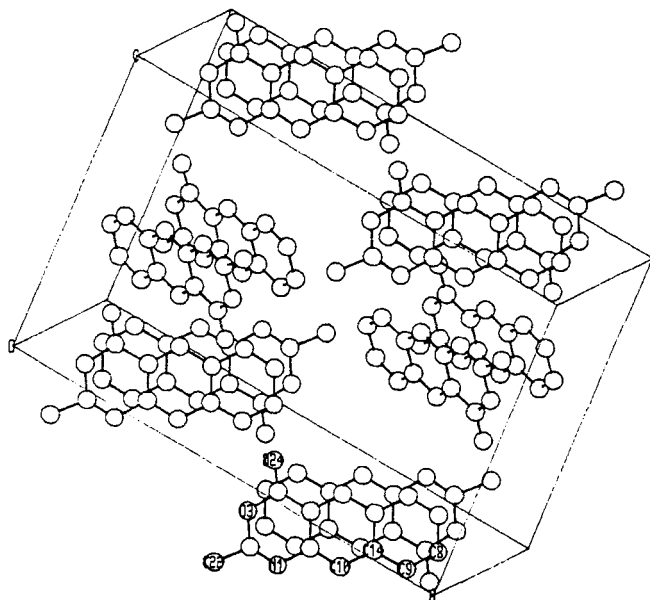


FIGURE 1. Arrangement moléculaire dans la maille cristalline de 3.

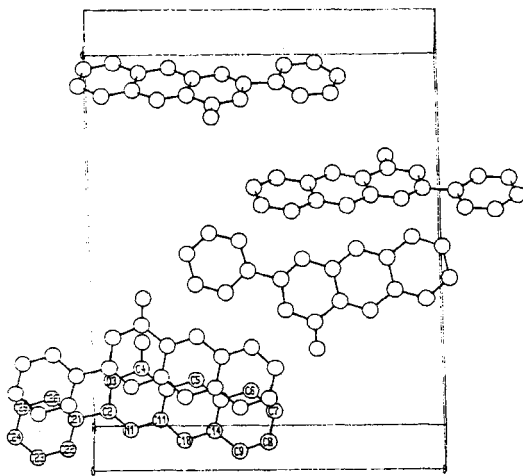


FIGURE 2. Arrangement moléculaire dans la maille cristalline de 4.

l'arrangement moléculaire de 4 (orthorhombique, $P2_12_12_1$, $a = 3,896 \text{ \AA}$, $b = 15,247 \text{ \AA}$, $c = 21,466 \text{ \AA}$, $Z = 4$) dans la maille cristalline. Les molécules se déduisent par translation le long de l'axe a. Elles sont perpendiculaires à cet axe.

Il est connu que la réaction d'une molécule contenant une fonction carbonyle ($>C=O$) et une fonction imine ($>C=N$) a lieu préférentiellement sur la fonction imine en milieu neutre ou acide^{2,3}.

La première étape de la réaction est la protonation de l'atome d'azote par formation d'une liaison - H avec une molécule d'eau^{2,3}. Dans le cas des composés 1, 2, 3, et 4, afin d'atteindre les atomes d'azote au sein du cristal les molécules d'eau doivent détruire le cristal. Cette destruction se fait d'une façon anisotrope pour 1, 2, et 4 et d'une manière alléatoire pour le composé 3.

Afin de comprendre ces différences dans les réactivités de 1, 2, et 4 d'une part et 3 d'autre part nous avons effectué des analyses de packing⁴ et des calculs de forces intermoléculaires⁵ dans les différents cristaux.

La Figure 3 montre la carte de densité de packing du composé 1 au niveau du plan ab. Il reste des espaces inoccupés entre les piles de molécules le long de l'axe a. Cet axe est aussi l'axe de l'aiguille 1 et la direction dans laquelle se propage la réaction d'hydrolyse. Pour le cristal 2 (Figure 4) on remarque la présence d'espaces inoccupés le long de l'axe b, axe de l'aiguille, direction dans laquelle se propage la réaction d'hydrolyse. Il est raisonnable de penser que la présence des sites inoccupés alignés dans une direction est responsable de l'attaque anisotrope observée pour 1 et 2. On note une compacité

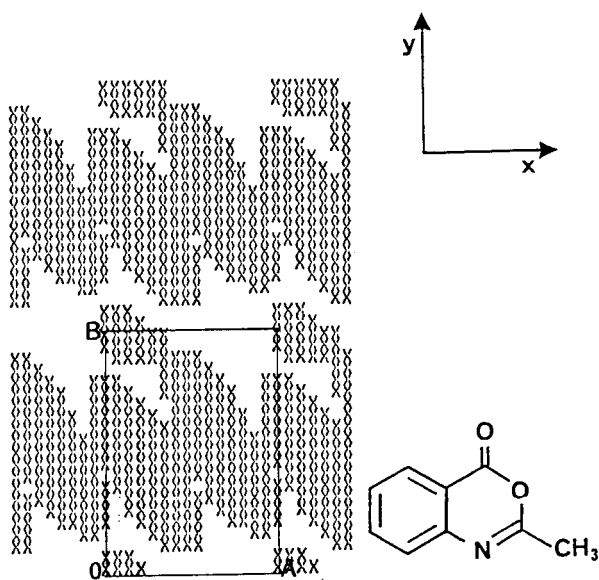


FIGURE 3. Carte de densité de packing de 1
au niveau du plan ab . $z = 0$.

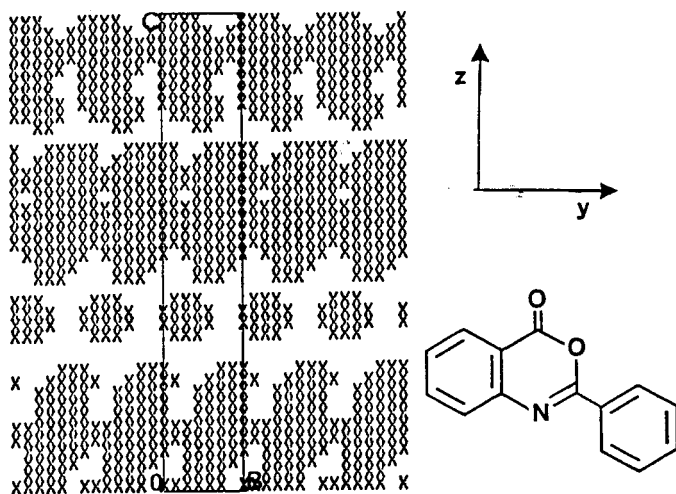


FIGURE 4. Carte de densité de packing de 2
au niveau du plan bc . $x = 0$.

plus forte pour le cristal 3 et des espaces inoccupés alignés le long de l'axe b (Figure 5a). Ces espaces inoccupés sont plus étroits que pour les cristaux 1 et 2. Par contre on trouve des espaces inoccupés plus larges et non alignés dans d'autres coupes du cristal. La Figure 5b montre une coupe à $x = 0,50$. Ceci n'est pas noté pour les cristaux 1, 2 et 4. Cette observation est en accord avec la destruction isotrope du cristal 3. Pour le cristal 4 on note la présence d'espaces inoccupés alignés le long de l'axe a (Figure 6). Il semble que le cristal 4 ait des propriétés d'arrangement cristallin comparables à celles des cristaux 1 et 2. On observe effectivement que sous l'action de la vapeur d'eau les aiguilles éclatent sans toutefois réagir.

Nous avons aussi calculé les énergies d'interaction d'une molécule de la maille cristalline située à la surface du cristal avec les autres molécules du cristal. Ces calculs ont été effectués pour chacune des surfaces perpendiculaires aux directions [100], [010] et [001]. A titre de comparaison le Tableau I donne également l'énergie d'une molécule [000] au sein du cristal. A partir de ce tableau il apparaît que les molécules les moins en interactions de 1, 2, et 4 coïncident avec les directions de propagation de la réaction d'hydrolyse et aux alignements des espaces inoccupés des cristaux visualisés par la méthode de Gavezzotti. Pour le cristal 3 on note une compétition entre les directions [010] et [001].

En conclusion nous avons mis en évidence un parallélisme entre l'anisotropie des forces intermoléculaires qui créent la cohésion du cristal et l'anisotropie de la réaction qu'il subit. Pour une réaction donnée, on peut parler de "l'axe de réactivité" d'un cristal. Ces

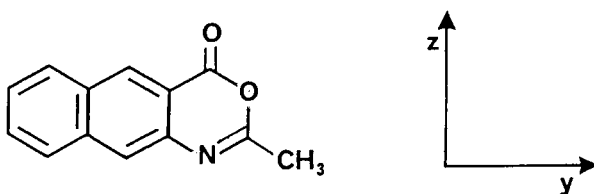
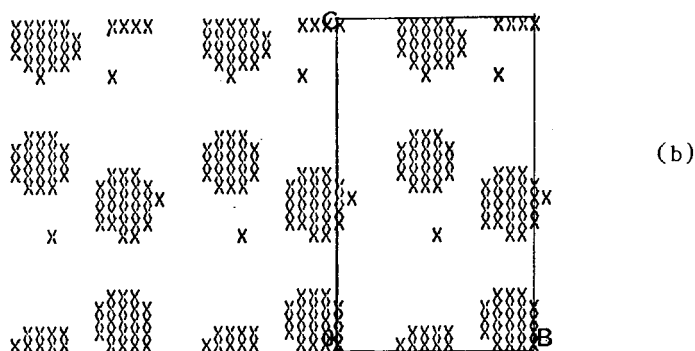
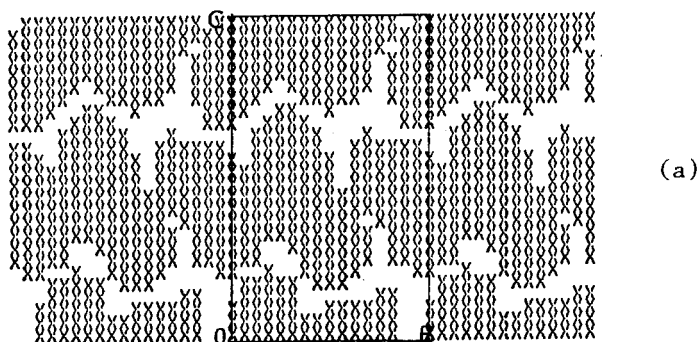


FIGURE 5a. Carte de densité de packing de 3

au niveau $x = 0,33$.

b. Carte de densité de packing de 3

au niveau $x = 0,50$.

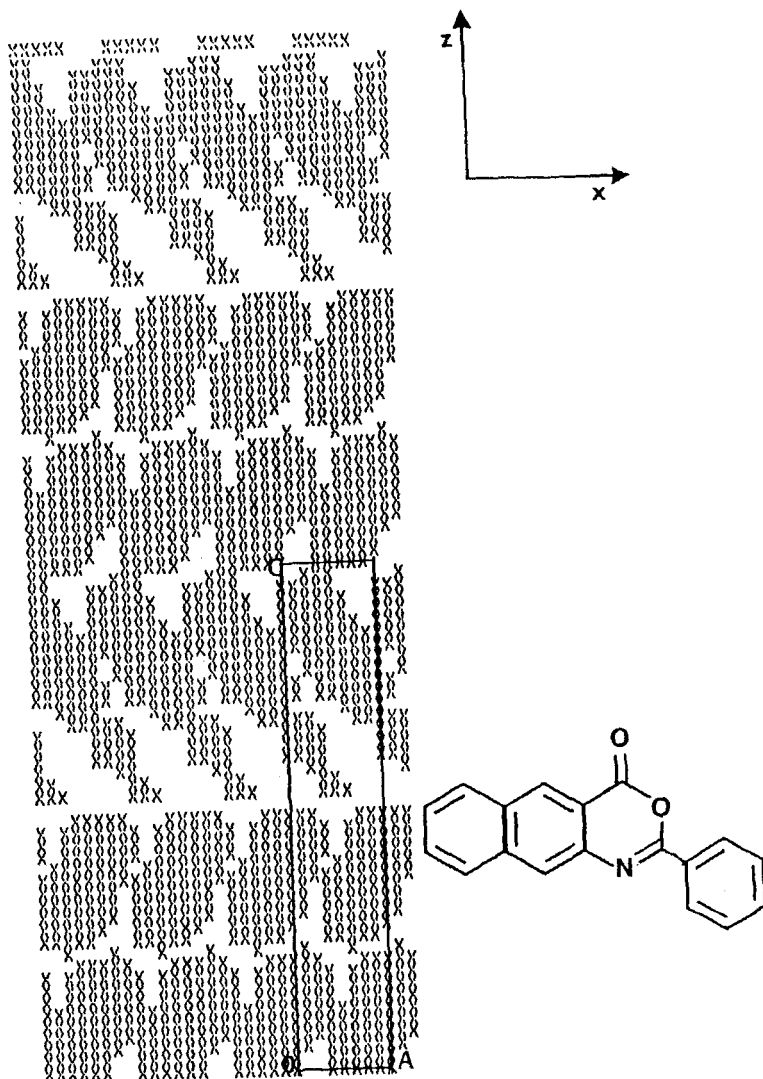


FIGURE 6. Carte de densité de packing de 4
au niveau du plan ac. $y = 0$.

TABLEAU I Energie à la surface des différentes mailles
1-4 en Kcal/mol.

Direction (a)	1	2	3	4 (b)	Energie(c)
Molécule 1					
0 0 0	-19.66	-19.66	-19.67	-19.67	-19.66
1 0 0	-19.04	-12.39	-12.40	-19.05	-15.72
0 1 0	-13.95	-19.12	-12.92	-18.92	-16.23
0 0 1	-14.97	-19.80	-12.88	-19.39	-16.76
Molécule 2					
0 0 0	-27.19	-27.20	-27.20	-27.19	-27.20
1 0 0	-22.00	-27.15	-21.87	-27.01	-24.51
0 1 0	-19.62	-15.31	-18.83	-14.86	-17.16
0 0 1	-27.16	-27.22	-22.33	-24.76	-25.37
Molécule 3 (d)					
0 0 0	8 x -23.00				-23.00
1 0 0	(1,3,5,6)-20.40	(2,4,7,8)-22.96			-21.78
0 1 0	(1,2,4,6)-22.30	(3,5,7,8)-14.44			-18.48
0 0 1	(1,2,3,8)-22.86	(4,5,6,7)-18.60			-18.48
Molécule 4					
0 0 0	-30.37	-30.36	-30.38	-30.40	-30.38
1 0 0	-22.66	-22.30	-16.59	-15.17	-19.18
0 1 0	-29.50	-23.72	-28.29	-25.16	-26.67
0 0 1	-30.35	-30.03	-23.30	-30.36	-28.51

(a) directions perpendiculaires au plan.

(b) molécules dans la cellule.

(c) moyenne des énergies des molécules.

(d) Il y a 8 molécules dans la maille élémentaire. Les chiffres entre parenthèses indiquent les molécules. Les nombres qui suivent sont les énergies qui correspondent à ces molécules.

représentations spatiales et les calculs intermoléculaires se complètent d'une façon satisfaisante pour mieux comprendre les phénomènes observés.

REFERENCES

1. Ce travail a été partiellement présenté dans F. Bayard, C. Décoret, J. Royer, J. Vicens, L.A. Errede, M.C. Etter, Z.U. Lipkowska, F. Leroy et G. Précigoux, J. Chem. Phys., **84**, 759 (1987).
2. J. Vicens, C. Décoret, J. Roger et M.R. Etter, Isr. J. Chem., **25**, 306, (1985).
3. M.C. Etter, Z.U. Lipkowska, C. Decoret, J. Royer, F. Bayard et J. Vicens, cet issu.
4. A. Gavezzotti et M. Simonetta, Chem. Rev., **82**, 1, (1982)
5. J. Caillet et P. Claverie, Acta Cryst., **448**, A **31**, (1975).