

# Structure Cristalline de la Forme Triclinique du *Paradichlorobenzène*

Par J. HOUSTY ET J. CLASTRE

Laboratoire de Minéralogie et de Rayons X, Faculté des Sciences, Université de Bordeaux, France

(Reçu le 3 janvier 1957, revu le 20 mai 1957)

*p*-Dichlorobenzene is dimorphous and crystallizes in both monoclinic ( $\alpha$ ) and triclinic ( $\beta$ ) forms. The structure of the latter has been determined. The cell dimensions are  $a_0 = 7.32$ ,  $b_0 = 5.95$ ,  $c_0 = 3.98$  Å,  $\alpha = 93^\circ 10'$ ,  $\beta = 113^\circ 35'$ ,  $\gamma = 93^\circ 30'$ ; space group  $P\bar{1}$ ;  $Z = 1$ . The structure derived by the method of superposition applied to the Patterson function was refined by means of Cochran's difference function, the quantities T.F. [ $(F_o - F_c)$ ] being obtained rapidly with the help of von Eller's photosommateur. An isotropic temperature factor was applied to the atoms C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> but that for the atoms Cl and C<sub>1</sub> is strongly anisotropic.

## Introduction

Le *paradichlorobenzène* se présente normalement sous la forme monoclinique, mais devient triclinique au dessus de 30,8° C. Croatto, Bezzi & Bua (1952) ont publié la structure de la forme monoclinique; nous nous sommes proposés d'en étudier la forme triclinique.

## Expérimentation; maille; groupe spatial

Pour obtenir un bon cristal, nous avons employé comme solvant un mélange de benzène, toluène et xylène. Le *paradichlorobenzène* se volatilisant très rapidement, il est nécessaire de conserver les cristaux dans de fins tubes de verre remplis d'eau et scellés. Ce procédé présente l'inconvénient d'augmenter l'absorption, mais par contre il la rend quasi-isotrope.

Les paramètres de la maille triclinique ont été déterminés à partir d'un cristal tournant autour de sa rangée [001] dans une chambre de Bragg. Nous avons utilisé la radiation Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,542$  Å):

$$a_0 = 7.32 \pm 0.01, \quad b_0 = 5.95 \pm 0.01, \quad c_0 = 3.98 \pm 0.01 \text{ Å}; \\ \alpha = 93^\circ 10', \quad \beta = 113^\circ 35', \quad \gamma = 93^\circ 30'.$$

Cette maille est équivalente à celle publiée par Jeffrey & McVeagh (1955), la période  $a$  de ces auteurs correspond à la rangée [101] du réseau que nous avons choisi.

Le groupe spatial de cette variété de *paradichlorobenzène* est  $C_i^1-P\bar{1}$ .

La densité déterminée grossièrement par les méthodes physiques est égale à 1,46 g.cm.<sup>-3</sup>; à partir des masses moléculaires et en plaçant une molécule par maille nous avons trouvé 1,53 g.cm.<sup>-3</sup>.

Les taches de diffraction, ont été obtenues au moyen du rétigraphe dont de Jong a donné le principe. Cet appareil permet de photographier directement plan par plan le réseau réciproque du cristal. Il présente l'avantage de donner des taches de diffraction homogènes et de formes identiques dont les intensités peuvent être comparées directement avec une très

bonne précision. Le cristal tournant autour de sa rangée [001], sous le rayonnement Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0.709$  Å), nous avons obtenu les cinq plans réciproques portant les taches  $hk0, hk1, hk2, hk3, hk4$ .

On mesure l'intensité des taches par comparaison visuelle avec une échelle d'intensité. On corrige ces intensités mesurées du facteur de Lorentz-polarisation (Gay, 1954) et on obtient alors les intensités réelles  $F(hkl)^2$  non corrigées de l'absorption et de l'extinction secondaire qui permettent d'obtenir les fonctions de Patterson.

## Détermination de la structure

La projection de la fonction de Patterson parallèle à [001] donne des renseignements précis sur la structure et sur les distances interatomiques. La méthode des superpositions (Clastre & Gay, 1950) a permis de résoudre entièrement la structure et d'obtenir les positions approchées des atomes dans la maille. Le Patterson de la projection parallèle à [010] a été résolu de la même façon et montre que les molécules sont toutes parallèles et presque entièrement situées dans un plan proche de (001) (Fig. 1).

La structure obtenue par la méthode des superpositions appliquée à la fonction de Patterson, a été affinée en utilisant la méthode des fonctions différences de Cochran (1951). Les synthèses de Fourier ont été obtenues au moyen du photosommateur de von Eller (1951). Grâce à cet appareil on peut obtenir très rapidement sur une plaque photographique, une représentation exacte d'une fonction différence T. F. [ $(F_o - F_c)$ ]. Cette méthode permet, par approximations successives, d'amener les positions et les coefficients d'agitation thermique de chaque atome à leur plus juste valeur. Nous avons suivi l'amélioration de la structure en calculant après chaque fonction différence le facteur de fiabilité:

$$R = \Sigma |F_o - F_c| \div \Sigma |F_o| .$$

$R$ , que nous avons abaissé jusqu'à 0,06, avait une valeur de 0,30 après la localisation des atomes sur la

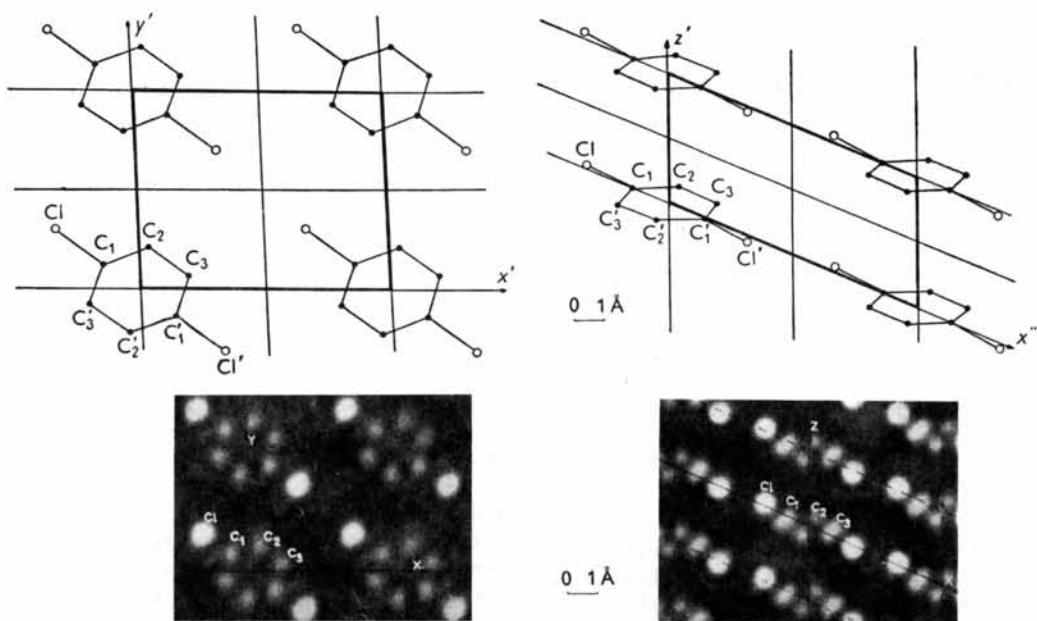


Fig. 1. Schéma et photographie des projections de la structure parallèlement aux rangées [001] et [010].

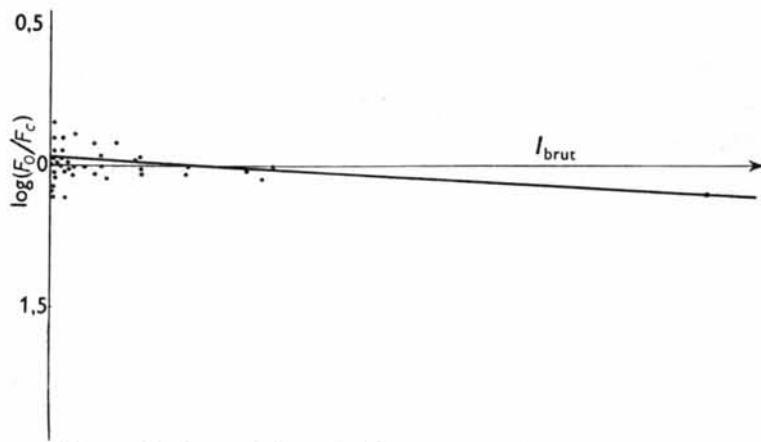


Fig. 2. Courbe expérimentale de correction d'extinction secondaire.

fonction de Patterson, sans correction de l'extinction primaire et secondaire ni détermination exacte du facteur d'agitation thermique pour chaque atome. Nous n'avons pas tenu compte de l'absorption du cristal pour chacune des taches de diffraction. En première approximation on peut supposer le cristal cylindrique; les *Tables Internationales* donnent alors le facteur d'absorption  $A$  en fonction de l'angle de Bragg  $\theta$ .

Les variations de  $A$  restant très faibles, (moins de 1:100) dans la sphère réciproque photographiée ( $\theta < 30^\circ$ ), il n'y a donc pas lieu de tenir compte de l'absorption.

Mais l'extinction secondaire n'est pas négligeable, elle est proportionnelle à l'intensité du rayon diffracté et abaisse les intensités dans le rapport  $\exp[-2kI_c]$  ( $2k$  étant le coefficient d'extinction secondaire):

$$I_o = I_c \exp[-2kI_c],$$

ou

$$|F(hk0)|_o^2 = |F(hk0)|_c^2 \exp[-2kI_c],$$

ou encore

$$F(hk0)_o = F(hk0)_c \exp[-kI_c].$$

Le coefficient d'extinction secondaire est donné graphiquement par la pente de la droite (Fig. 2):

$$\log \{F(hk0)_o/F(hk0)_c\} = \varphi(I_c).$$

De cette façon nous avons pu corriger les  $F(hk0)_o$  et les  $F(h0l)_o$  de l'extinction secondaire.

## Résultats

Les positions définitives des atomes sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1. *Paramètres des atomes*

	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Cl	0,671	0,305	0,036
C <sub>1</sub>	0,857	0,132	0,010
C <sub>2</sub>	0,051	0,208	0,185
C <sub>r</sub>	0,200	0,070	0,160

Le *paradichlorobenzène* cristallisé à 20° C. dans un état métastable, présente une forte agitation thermique. Nous avons calculé des coefficients de Debye-Waller différents pour chaque atome (Tableau 2).

L'amas de densité électronique matérialisant la position du chlore est allongé suivant la direction [110]. Cette particularité apparaît déjà sur la projection de la fonction de Patterson parallèle à [001], nous avons dû admettre pour cet atome une agitation thermique anisotrope. Parallèlement nous avons été amené à donner une agitation thermique anisotrope à l'atome de carbone C<sub>1</sub> (lié au chlore).

Nous avons recalculé tous les  $F_c$  à partir des données

des différents tableaux, et nous avons obtenu la dernière fonction différence ( $F_o - F_c$ ), pour laquelle les  $F_o$  sont corrigés de l'extinction secondaire. Le coefficient  $R$  est alors égal à 0,06 pour les deux projections (Tableau 3).

### **Discussion de la structure**

La structure du *paradichlorobenzène* triclinique est remarquable par le seul fait que toutes les molécules sont parallèles, et que la maille ‘monomoléculaire’ est relativement petite. Ceci permet d’atteindre une plus grande précision sur les positions des atomes et sur les coefficients d’agitation thermique.

Le cycle benzénique n'est plus régulier (Tableau 4), l'angle  $C_3-C_1-C_2$  ayant une valeur supérieure à  $120^\circ$ . Il semble donc que le fait de placer deux chlores en position *para*, tende à raccourcir le cycle suivant la ligne des chlores. De chaque côté du carbone  $C_1$  nous

Tableau 2. Coefficients de Debye-Waller ( $B$ ), et écart quadratique moyen ( $\sigma$ ) pour chaque atome

	Cl		C <sub>1</sub>		C <sub>2</sub> et C <sub>3</sub>	
	B (Å <sup>-2</sup> )	σ (Å)	B (Å <sup>-2</sup> )	σ (Å)	B (Å <sup>-2</sup> )	σ (Å)
Projection parallèle à [001]	B' = 4,1	σ' = 0,23	B' = 3,0	σ' = 0,18	B = 4,0	σ = 0,22
	B'' = 7,5	σ'' = 0,30	B'' = 4,9	σ'' = 0,25		
Projection parallèle à [010]	B''' = 6,0	σ''' = 0,26	B''' = 2,7	σ''' = 0,17	B = 3,6	σ = 0,20

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés

Coefficient de fiabilité  $R = 0,06$  sur les deux projections

Tableau 4. Distances interatomiques et angles

## Distances intramoléculaires

Cl-C <sub>1</sub>	= 1,79 ± 0,01 Å
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	= 1,34 ± 0,01 Å
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	= 1,44 ± 0,01 Å
C <sub>3</sub> -C' <sub>1</sub>	= 1,30 ± 0,01 Å
Cl-Cl'	= 6,30 ± 0,01 Å

## Distances intermoléculaires

Cl-Cl	= 3,46 ± 0,01 Å
Cl-C	= 3,78 ± 0,01 Å

## Angles

Cl-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	= 119° 10'
Cl-C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	= 118° 40'
C <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	= 122°
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	= 118° 50'
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C' <sub>1</sub>	= 118° 40'

trouvons deux liaisons courtes 1,30 et 1,34 Å; ces deux valeurs sont notablement plus faibles que celles habituellement trouvées dans le cycle hexagonal du benzène (1,39 Å). Au contraire, la liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> est plus longue, elle vaut ici 1,44 Å.

Le cycle benzénique n'est pas rigoureusement plan, le plan moyen du cycle est très approximativement le plan (457), les distances des atomes de carbone à ce plan moyen sont 0,04 Å. Le cycle tend à prendre une forme 'en chaise', les angles de gauchissement sont par rapport au plan moyen d'environ de 4° (Fig. 3).

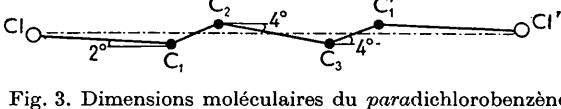
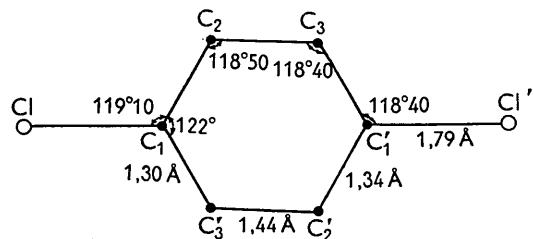


Fig. 3. Dimensions moléculaires du paradichlorobenzène triclinique.

Les atomes de chlore ne sont pas sur le pseudo-axe de symétrie, les angles des liaisons autour de C<sub>1</sub> ne sont pas symétriques. La liaison Cl-C<sub>1</sub> fait un angle

de 2° avec le plan moyen du cycle, ce qui ramène le chlore presque dans ce plan moyen (à 0,01 Å).

Il est remarquable que, l'agitation thermique anisotrope du chlore et de l'atome C<sub>1</sub>, avec son grand axe approximativement dans la direction [110], prépare la transformation de la variété  $\beta$  triclinique en la variété  $\alpha$  monoclinique: en effet on passe schématiquement de l'une à l'autre structure par basculement d'une molécule sur deux autour du centre de la molécule suivie d'une translation de une demi-période dans le plan (001) (Fig. 4).

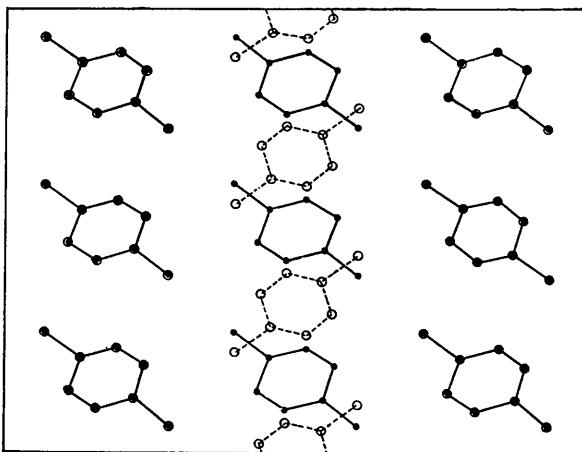


Fig. 4. Correspondance entre la forme triclinique et la forme monoclinique.

● : Positions tricliniques; ○ : positions monocliniques.

Une étude plus approfondie des relations de l'agitation thermique avec cette transformation polymorphe paraîtra dans une prochaine note.

## Références

- CLASTRE, J. & GAY, R. (1950). *Bull. soc. Franç. Minér. Crist.* **73**, 202.
- COCHRAN, W. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 81.
- CROATTO, U., BEZZI, S. & BUA, E. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 825.
- ELLER, G. von (1951). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **232**, 2333.
- GAY, R. (1954). *Bull. soc. Franç. Minér. Crist.* **77**, 1330.
- JEFFREY, G. A. & McVEAGH, W. J. (1955). *J. Chem. Phys.* **23**, 1165.