

ESTRUCTURA CRISTAL·LINA I MOLECULAR DEL PERCLORBIFENIL (C₁₂Cl₁₀) *

Salvador Galí, ** Carles Miravittles, ***
Xavier Solans ** i Manuel Font-Altava **

Rebut: març 1977

SUMMARY

Cristal and molecular structure of perchlorobiphenil (C₁₂Cl₁₀)

C₁₂Cl₁₀, orthorhombic, Pbcn, $a=13.375 \text{ \AA}$, $b=10.498 \text{ \AA}$, $c=12.001 \text{ \AA}$, $V=1685.07 \text{ \AA}^3$, $Z=4$, $D_x=1.96 \text{ g.cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Cu K}\alpha)=1.54051 \text{ \AA}$. Final residual $R=0.043$ for 841 observed reflexions. Two rings of molecule are perpendicular (87.0°) and related by a binary axis. All atoms of the pentachlorophenyl group lie on a plane. No significant molecular distortion due to the Cl atoms was observed.

INTRODUCCIÓ

El present treball forma part d'un programa de recerques sobre la química i l'estructura de compostos orgànics perclorats.

Els cristalls incolors varen ésser obtinguts a partir d'una solució d'hexà en forma de bipiràmides o prismes allargats segons l'eix c . El cristall seleccionat feia $0.2 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}$.

Les dimensions de la cella i el grup espacial es deduïren de diagrames Weissenberg. Les intensitats foren mesurades en un difractòmetre semiautomàtic Picker, amb radiació CuK α , $\lambda(\text{CuK})=1.54051$. De les 1101 reflexions independents obtingu-

des, n'hi havia 867 amb $I \geq 3\sigma(I)$, les quals hom utilitzà en els estadis següents. No es varen realitzar correccions d'absorció.

L'estructura es resolgué emprant mètodes directes, mitjançant el programa MULTAN (GERMAIN, MAIN & WOOLFSON, 1971). Així, tant en la normalització dels F_o , com en el procediment d'addició simbòlica i en el càlcul del mapa d'E's s'utilitzaren els programes de DECLERO, GERMAIN, MAIN & WOOLFSON (1973). El mapa d'E's obtingut a partir del conjunt de signes amb els millors índexs de credibilitat mostra els pics corresponents a tots els àtoms de la unitat asimètrica. En l'afinament dels paràmetres atòmics s'utilitzà

* Aquest treball forma part de la recerca portada a terme per a l'obtenció del grau de doctor en ciències del primer autor, i és dedicat a la memòria del Dr. Candel i Vila.

** Departament de Cristal·lografia i Mineralogia. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona. Granvia, 585, Barcelona-7.

*** Institut «Jaume Almera» de Recerques Geològiques. Esgipciaques, 5-13. Barcelona, 1.

TAULA 1

Paràmetres finals de l'estructura, amb les desviacions estàndard entre parèntesis. Tots els valors són multiplicats per 10^5 . Els factors de temperatura s'expressen en la forma: Fractional atomic coordinates ($\times 10^5 \text{ \AA}$), the estimated standard deviations are given in parentheses, the anisotropic thermal parameters are in the form: $\exp(-B_{11} h^2 + B_{22} k^2 + B_{33} l^2 + B_{12} hk + B_{13} hl + B_{23} kl)$.

	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₂₃	B ₁₃	B ₁₂
C(1)	5575(43)	12270(54)	23871(51)	342(33)	646(56)	620(49)	-144(96)	33(63)	95(77)
C(2)	9596(37)	20633(52)	16109(46)	297(29)	721(59)	543(43)	91(84)	43(54)	72(71)
C(3)	19945(44)	21091(60)	14136(52)	467(37)	726(66)	691(50)	-345(95)	344(75)	-315(86)
C(4)	25969(49)	13017(70)	20040(58)	386(41)	1095(75)	811(54)	-777(109)	-17(79)	89(90)
C(5)	22237(57)	4585(80)	27625(61)	590(50)	1284(114)	779(62)	-387(130)	-27(90)	625(125)
C(6)	11948(45)	4253(56)	29450(50)	553(41)	717(61)	524(43)	77(82)	255(71)	147(75)
Cl(7)	1694(12)	30349(16)	8616(16)	513(9)	1047(18)	859(14)	553(30)	140(20)	248(23)
Cl(8)	24684(15)	31894(20)	4901(18)	668(12)	1212(21)	1054(17)	190(32)	654(24)	-348(26)
Cl(9)	38712(14)	13630(25)	17885(22)	334(11)	2025(32)	1506(25)	-544(48)	158(24)	100(30)
Cl(10)	29878(16)	-5679(22)	34746(18)	709(14)	1496(25)	1044(18)	-139(37)	-334(26)	909(33)
Cl(11)	6970(16)	-6632(20)	38763(17)	829(14)	1260(22)	894(17)	768(30)	338(26)	392(32)

el programa NRC-10 d'AHMED, HALL, PIPPY & HUBER (1966), amb l'esquema de pes de Cruickshank (1965):

$$W = 1/a + Fo + cFo^2$$

on $a = 2 \cdot F$ mínima, i $c = 2/F$ màxima

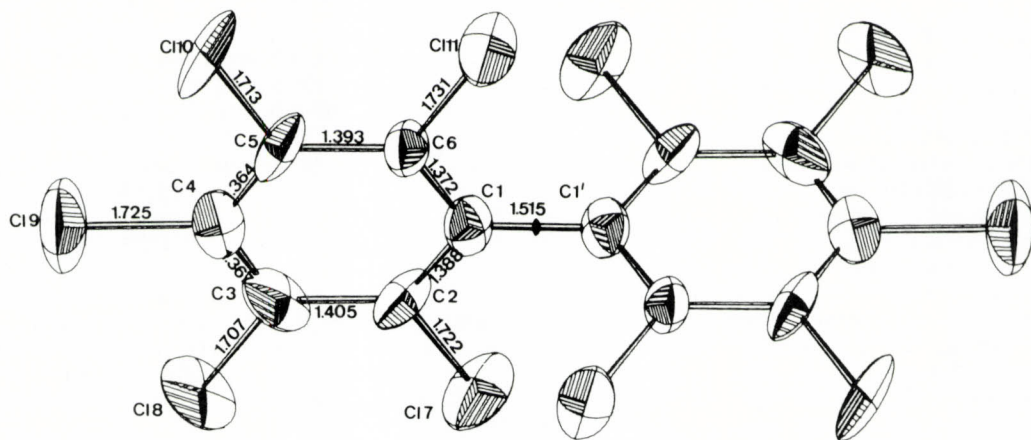


FIG. 1. Visió espacial de la molècula. Els àtoms són representats pels elipsoids de vibració tèrmica. A perspective view of the molecule. The atoms are represented by 50% probability thermal ellipsoids.

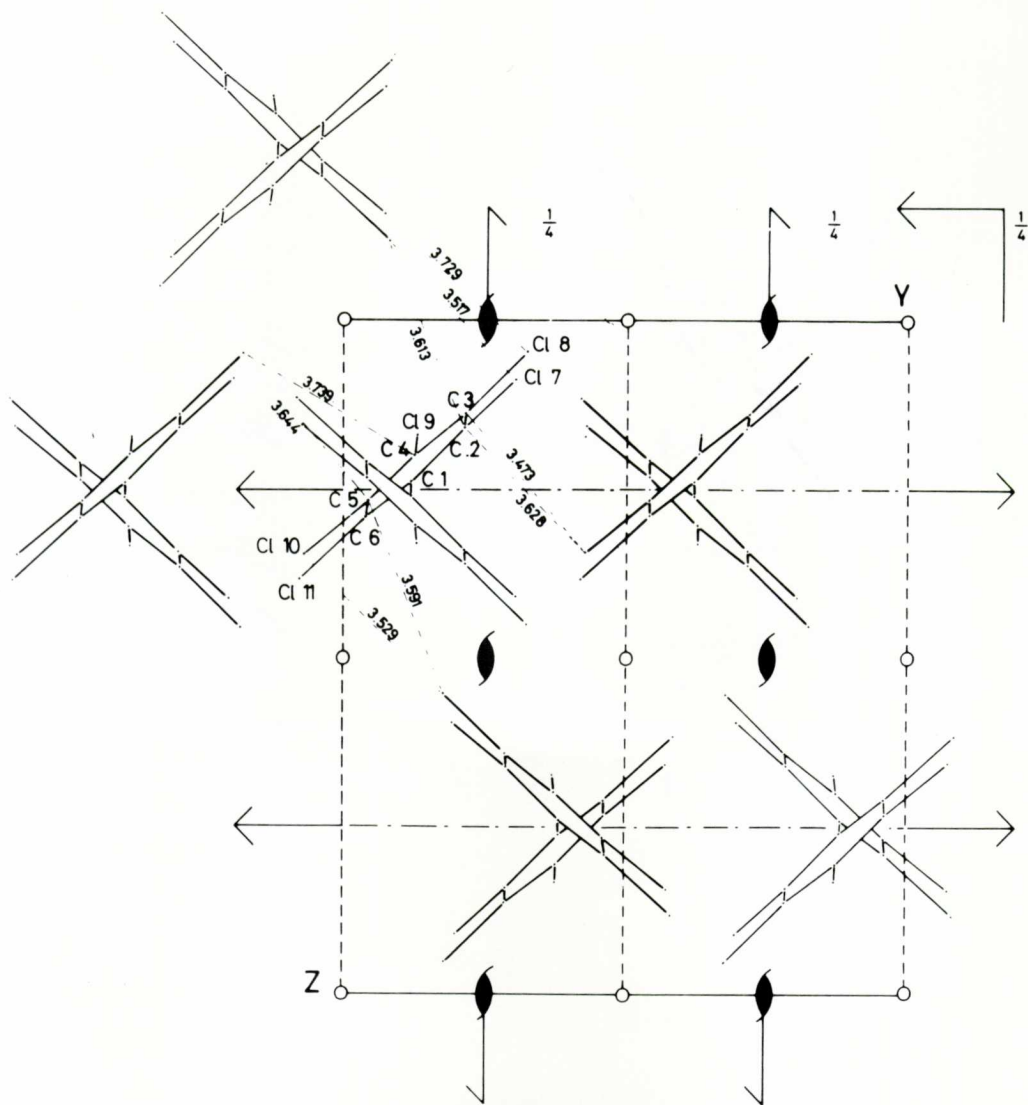


FIG. 2. Projecció de l'estructura segons l'eix a , que mostra les distàncies intermoleculars més curtes. Projection of the structure along the a axis, showing shortest intermolecular distances.

Després d'11 cicles d'afinament isotròpic i de 12 cicles d'afinament anisotròpic s'assolí un índex d'acord entre els factors d'estructura mesurats i els calculats de $R=0.043$ per 841 reflexions; els paràmetres finals són a la taula 1. Els factors de difusió emprats són els d'International Tables for X-Ray Crystallography (1962). La figura 1 il·lustra una visió espacial de la molècula dibuixada pel programa ORTEP

(JOHNSON, 1965), com també la numeració dels àtoms i algunes distàncies intramoleculars. Hom disposa de taules de F_o i F_c per a tots aquells qui hi estiguin interessats.

DISCUSSIÓ

De l'anàlisi de les extincions sistemàtiques, així com de l'absència d'àtoms en po-

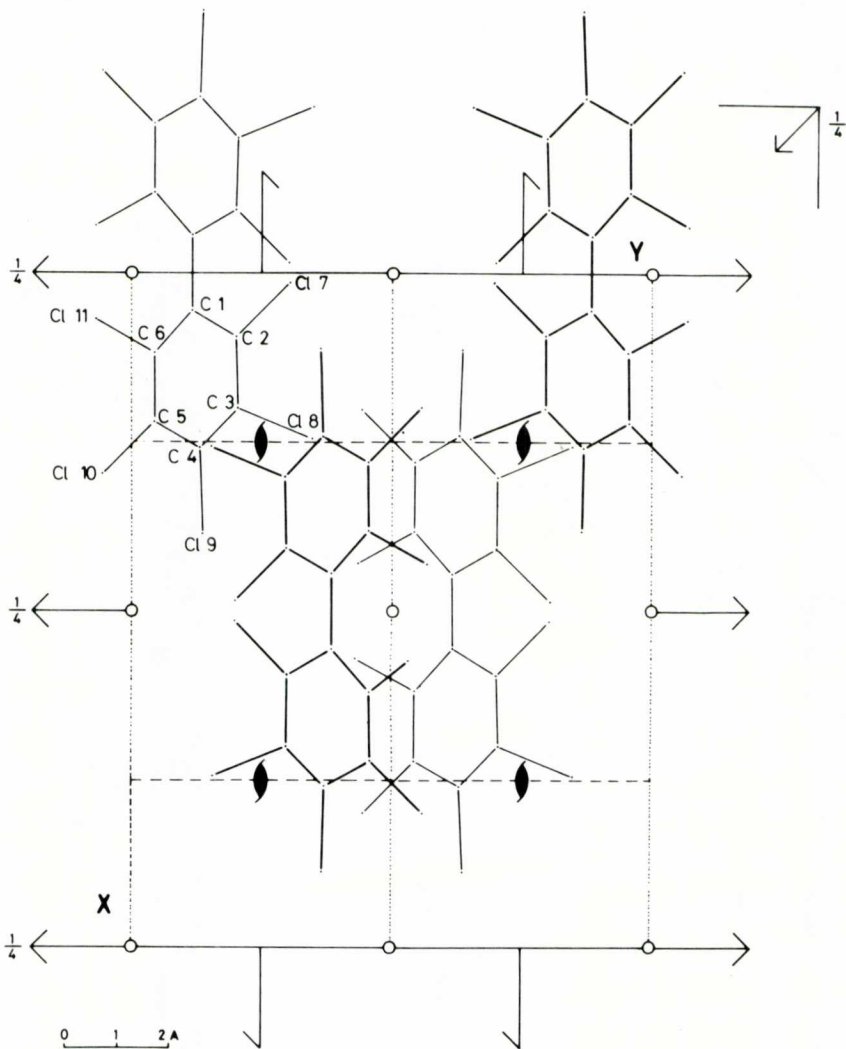


FIG. 3. Projectió de l'estructura segons l'eix c .
Structure projection down the c axis

TAULA 2

Pla mitjà i desviació dels àtoms ($\times 10^3 \text{Å}$)
Least-squares plane equation, and distances of the atoms
to the plane in ($\times 10^3 \text{Å}$).

Pla	$0.1002x + 0.6882y + 0.7185z - 3.0123 = 0$			
Àtom	C(1)	7(6)	C(4)	4(7)
	C(2)	-3(5)	C(5)	-0(8)
	C(3)	-2(6)	C(6)	-5(6)
Altres àtoms	C(1')	52(6)	Cl(9)	33(2)
	Cl(7)	-53(2)	Cl(10)	-25(2)
	Cl(8)	45(2)	Cl(11)	-55(2)

sicions especials, hom va concloure que la molècula no constituïa una sola unitat asimètrica dins la cella. Els dos anells de la molècula havien d'estar, doncs, relacionats per un eix binari.

Tots els àtoms de l'anell es troben en un pla, i el desviament màxim dels àtoms de clor respecte al pla mitjà de l'anell és de 0.055 Å (taula 2). El desviament de l'àtom C(1') respecte al mateix pla és significatiu i palesa una lleu distorsió de la molècula dins el cristall. Per la mateixa raó, l'àtom C(1) es desvia més que no pas els

TAULA 3

Distàncies i angles intramoleculars.
Bond lengths (Å) and angles (°).

C(1)-C(2)	1.388(8)	C(1)-C(2)-C(3)	121.0(1)
C(2)-C(3)	1.405(7)	C(2)-C(3)-C(4)	118.0(2)
C(3)-C(4)	1.367(9)	C(3)-C(4)-C(5)	122.1(2)
C(4)-C(5)	1.364(10)	C(4)-C(5)-C(6)	118.8(4)
C(5)-C(6)	1.393(9)	C(5)-C(6)-C(1)	121.4(1)
C(6)-C(1)	1.372(8)	C(6)-C(1)-C(2)	118.3(2)
C(2)-C1(7)	1.722(5)	C(6)-C(1)-C(1')	121.5(2)
C(3)-C1(8)	1.707(6)	C(1')-C(1)-C(2)	120.0(2)
C(4)-C1(9)	1.725(6)	C(1)-C(2)-C1(7)	119.1(2)
C(5)-C1(10)	1.713(8)	C1(7)-C(2)-C(3)	119.7(2)
C(6)-C1(11)	1.731(6)	C(2)-C(3)-C1(8)	119.8(3)
C1(7)-C1(8)	3.111(2)	C1(8)-C(3)-C(4)	121.9(2)
C1(8)-C1(9)	3.102(3)	C(3)-C(4)-C1(9)	118.7(3)
C1(9)-C1(10)	3.098(3)	C1(9)-C(4)-C(5)	119.0(3)
C1(10)-C1(11)	3.103(3)	C(4)-C(5)-C1(10)	121.5(4)
C(1)-C(1')	1.515(8)	C1(10)-C(5)-C(6)	119.6(4)
C1(7)-C1(7')	3.958(2)	C(5)-C(6)-C1(11)	119.8(1)
C1(7)-C1(11')	4.063(2)	C1(11)-C(6)-C(1)	118.7(2)

altres àtoms de carboni de l'anell. L'angle entre els plans mitjans dels dos anells de la molècula és de 87.0°, i BALLESTER, RIERA, CASTAÑER, BADIA & MONSÓ (1971) n'han aportat una demostració espectral (absorció ultraviolada).

Les distàncies i els angles intramoleculars són a la taula 3. Els valors mitjans C-C i C-Cl (respectivament, 1.381 Å i 1.720 Å) s'assemblen als de l'hexaclorbenzè (BROWN & STRYDOM, 1974). El valor més gran per a la distància C(1)-C(1') pot ésser atribuït a la repulsió estèrea entre els àtoms de clor en posició orto, i és semblant a la del bifenil (TROTTER, 1961; HARGREAVES & RIZVI, 1962). Aquesta distància, amb les C(2)-C(3) i C(5)-C(6) (respectivament, 1.405 Å i 1.393 Å), assenyala que no hi ha ressonància entre tots dos anells.

La posició relativa de les molècules pot observar-se a les figures 2 i 3. L'eix principal de la molècula és orientat, aproximadament, segons *a*. Les distàncies intermoleculars més petites que 3.75° Å són a la taula 4.

Els autors expressen llur agraïment al professor M. Ballester (Institut de Química Orgànica, C.S.I.C, Barcelona-17), que va suggerir aquest treball, i als doctors J. P. Declerq i G. Germain (Laboratoire de Chimie-Physique et Crystallographie, Université de Louvain, Bèlgica), que varen mesurar les intensitats de difracció.

TAULA 4

Distàncies intermoleculars més petites de 3.75 Å.
Intermolecular distances (Å) less than 3.75 Å.

I	II		VI
C(2)-	C1(10)	3.628(6)	C1(9)- C1(9) 3.469(3)
C(3)-	C1(10)	3.473(7)	
	III		
C(2)-	C1(11)	3.613(6)	
C1(7)-	C1(11)	3.517(3)	Indicadors de simetria
C1(8)-	C1(10)	3.729(3)	I x, y, z
	IV		II 1/2-x, 1/2 + y, z
C(4)-	C1(8)	3.739(8)	III x, -y, -1/2 - z
C(5)-	C1(8)	3.644(8)	IV 1/2 - x, - 1/2 + y, z
	V		V 1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 + z
C(5)-	C1(8)	3.591(8)	VI -x, y, 1/2 - z
C1(10)-	C1(8)	3.529(3)	

BIBLIOGRAFIA

- AHMED, F. R.; HALL, S. R.; PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. 1966. *NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System*. National Research Council, Ottawa, Canada.
- BALLESTER, M.; RIERA, J.; CASTAÑER, J.; BADIA, C. & MONSÓ, J. M. 1971. *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 2215-2225.
- BROWN, G. M. & STRYDOM, O. A. W. 1974. *Acta Cryst.* B 30, 801-804.
- CRUICKSHANK, D. W. J. 1965. Errors in least-square methods. In: *Computing Methods in Crystallography*, pp. 112-16. Edit. by Rollet, J. S., Pergamon Press. Oxford.
- DECLERO, J. P.; GERMAIN, G.; MAIN, P. & WOLFSON, M. M. 1973. *Acta Cryst.* A 29, 231-234.
- GERMAIN, G.; MAIN, P. & WOLFSON, M. M. 1971. *Acta Cryst.* A 27, 368-376.
- HARGREAVES, A. & RIZVI, S. H. 1962. *Acta Cryst.*, 15, 365-373.
- International Tables for X-ray Crystallography*. 1962. Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. 1965. ORTEP. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- TROTTER, J. 1961. *Acta Cryst.*, 14, 1135-1140.