

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 32. — Structure du triacétate d'iodure de sodium,

par Paul PIRET (*), Yves GOBILLON (***) et Maurice Van MEERSSCHE.

(Laboratoire de Chimie-Physique, 39, rue des Moutons, Université de Louvain, Belgique.)

(Manuscrit reçu le 15.10.62.)

Le composé $\text{NaI} \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ a été étudié par diffraction de rayons X. Il appartient au système hexagonal, groupe spatial $P6_3$. La maille-unité, de dimensions $a = 11,39 \text{ \AA}$ et $c = 6,61 \text{ \AA}$, contient deux « molécules » de complexe. La structure complète a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. Il n'y a pas de liaison directe entre sodium et iode. Le sodium est lié à 6 atomes d'oxygène à $2,46 \text{ \AA}$. L'iode est entouré par des atomes d'hydrogène.

Le composé iodure de sodium-3 acétone est connu depuis longtemps (1). Il sert encore parfois à la purification de l'acétone. La détermination de sa structure fait suite à celle du composé iodure de sodium-3 diméthylformamide (2) et s'inscrit dans le cadre d'une étude des composés d'addition que forment les molécules organiques avec les halogénures alcalins.

Il a été préparé par simple refroidissement d'une solution d'iodure de sodium dans l'acétone. Il cristallise en aiguilles incolores, qui jaunissent peu à peu. Les cristaux se décomposent rapidement à l'air et fondent à $25,7 \text{ }^\circ\text{C}$ (3). Il a donc été nécessaire de les monter dans des tubes scellés en verre de Lindemann et de prendre les clichés à la température de $10 \text{ }^\circ\text{C}$.

Paramètres.

Les dimensions de la maille-unité ont été mesurées sur des diagrammes de rotation (selon l'axe c) et de Weissenberg. Le spectre d'un fil d'argent ($a = 4,085 \text{ \AA}$) a servi d'étalon. Le cristal appartient au système hexagonal et ses paramètres valent :

$$\begin{aligned} a &= 11,39 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 6,611 \pm 0,01 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

La densité calculée, pour deux $[\text{NaI} \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ par maille, est de $1,450 \text{ gr/cm}^3$.

Intensités diffractées.

Les clichés ont été obtenus au moyen d'une caméra de Weissenberg munie d'un dispositif intégrateur. Le rayonnement incident était $\text{CuK}\alpha$. Les réflexions $hk0$ et $hk1$ ont été enregistrées par la technique des films superposés (deux séries de trois films pour chaque strate). Les intensités des réflexions ont été mesurées par comparaison visuelle avec une échelle standard. Elles ont été corrigées par les facteurs habituels. Malgré les faibles dimensions

(*) Chercheur qualifié du Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.

(***) Titulaire d'une bourse de spécialisation de l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture.

du cristal, assimilable à un cylindre de diamètre égal à $0,1 \text{ mm}$, nous avons fait une correction pour l'absorption (4).

Groupe spatial.

La position et les intensités des réflexions montrent que le cristal appartient au système hexagonal, groupe de Laue $6/m$. Il n'y a pas d'extinctions systématiques, sauf, peut-être, parmi les réflexions $00l$, non enregistrées. On remarque cependant que, dans le plan réciproque $hk0$, les réflexions sont fortes pour $h-k = 3n$ et faibles pour $h-k \neq 3n$. Cela signifie que les atomes d'iode sont en positions spéciales $x = 2/3$, $y = 1/3$ et $x = 1/3$, $y = 2/3$. Si l'on considère, d'une part, les divers groupes spatiaux qui fournissent une telle position double, et, d'autre part, la distance minimum à maintenir entre deux atomes d'iode, on voit que seuls les groupes spatiaux $P6_3$ et $P6_3/m$ sont satisfaisants. Dans le groupe $P6_3/m$, les molécules organiques devraient se trouver en positions spéciales dans les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$. On devrait alors avoir une égalité entre les intensités des réflexions $hk0$ et $hk4$, d'une part, $hk1$, $hk3$ et $hk5$, d'autre part, ce qui n'est pas le cas. Le cristal appartient donc au groupe spatial $P6_3$.

Positions de l'iode et du sodium.

La ressemblance des intensités diffractées avec celles du composé voisin $\text{NaI} \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ (2) montre que les positions du sodium et de l'iode sont les mêmes dans les deux composés. Les atomes d'iode se trouvent donc en $2/3$, $1/3$, $3/4$ et $1/3$, $2/3$, $1/4$, les atomes de sodium, en 0 , 0 , 0 et 0 , 0 , $1/2$. On aurait pu attribuer à l'iode les coordonnées $2/3$, $1/3$, $1/4$ et $1/3$, $2/3$, $3/4$. Cette solution a pu être écartée au vu de la position des molécules organiques.

Un calcul de facteurs de structure, à partir des positions des seuls atomes lourds (iode et sodium), a donné des valeurs de R ($R = \frac{\sum |F_o|}{\sum |F_c|}$) égales à $0,31$ pour les réflexions $hk0$ et à $0,27$ pour les réflexions $hk1$. Dans le calcul de R , on a tenu compte de toutes les réflexions en attribuant à celles dont l'intensité est inférieure au seuil d'observation une valeur égale à la moitié du minimum observable. La constante moyenne de température B , obtenue par comparaison entre facteurs de structure observés et calculés, vaut $5,5 \text{ \AA}^2$.

Position des molécules d'acétone.

Grâce aux signes fournis par les positions de l'iode et du sodium, on a calculé une projection de la densité électronique $\rho(xy)$ qui fait apparaître les molécules organiques (fig. 1). On peut en tirer les coordonnées x et y approximatives des atomes de carbone et d'oxygène. Ces coordonnées ont été précisées, de même que les constantes de température B, par la méthode des moindres carrés. Le minimum pour R a été atteint après deux itérations et application d'un facteur d'amortissement égal à 0,53. On remarque cependant que le recouvrement entre les projections des trois atomes de carbone d'une molécule est très grand, ce qui a empêché un affinement suffisant de leurs coordonnées. Il a fallu faire varier légèrement ces coordonnées pour retrouver la configuration, assez bien connue (5), de la molécule d'acétone.

Pour obtenir les coordonnées, nous nous sommes basé sur les considérations suivantes, justifiées *a posteriori* par la valeur de R ($hk1$). L'atome d'oxygène doit se trouver à égale distance des deux atomes de sodium. Il se trouve donc à la hauteur $z = 1/4$. Les autres coordonnées z peuvent alors être trouvées à partir des distances admises pour l'acétone et des distances calculées en projection. On obtient ainsi les coordonnées, en millièmes de paramètres, indiquées dans le tableau I. Ce tableau contient aussi les valeurs des constantes de température B, en Å², pour chaque atome dont la vibration est supposée isotrope.

TABLEAU I

Coordonnées en millièmes de paramètres
et constantes de température en Å².

	x	y	z	B
Na.....	0	0	0	3,17
I.....	667	333	750	5,28
C ₀	272	260	295	4,20
C ₁	375	338	120	9,46
C ₂	306	303	518	9,46
O.....	165	156	250	4,71

Le désaccord entre facteurs calculés à partir de ces coordonnées et facteurs observés vaut:

$$R(hk\bullet) = 0,151; \quad R'(hkO) = 0,129;$$

$$R(hk1) = 0,097; \quad R'(hk1) = 0,077.$$

Dans le calcul de R on a tenu compte de toutes les réflexions, tandis que dans celui de R', on a négligé les réflexions trop faibles pour être observées. Pour calculer les facteurs de structure, on a utilisé les facteurs de forme atomique de BERGHUIS *et al.* introduits sous forme de développement en fonctions de Gauss par VAND *et al.* (6).

TABLEAU II

Distances interatomiques en Å.
Angles de valence en degrés.

Acétone	Entourage de sodium	Entourage de l'iode
O — C ₀ 1,24	Na — O 2,46	I — I 6,60; 7,35
C ₀ — C ₁ 1,57	Na — Na 3,30	I — C ₀ 4,33; 5,11
C ₀ — C ₂ 1,54	Na — I 6,78	I — C ₁ 4,09; 4,14
OC ₀ C ₁ 118°	O — O 3,16; 3,77	I — C ₂ 4,37; 4,23
OC ₀ C ₂ 120°		
C ₁ C ₀ C ₂ 122°		

Le tableau II donne les principales distances interatomiques. On y a indiqué également les angles de valence dans la molécule d'acétone, pour montrer qu'en se basant à la fois sur l'expérience et sur certains angles ou distances admis *a priori*, on trouve un ensemble cohérent de valeurs. La figure 2 montre la disposition générale des atomes dans la maille, tandis que la figure 3 représente la projection d'une partie de la structure sur le plan $x = y$. Le tableau III donne les facteurs de structure observés et calculés.

TABLEAU III

Facteurs de structure observés (Fo) et calculés (Fc).

$$A = |Fc| \cos \alpha. \quad B = |Fc| \sin \alpha.$$

h	k	$l = 0$		$l = 1$			
		Fo	Fc	Fo	Fc	A	B
0	1	12	12	78	79	79	2
	2	37	-36	84	84	-84	2
	3	136	135	< 3	5	-5	0
	4	10	-3	53	47	47	5
	5	11	-5	56	50	-50	0
	6	75	72	< 5	3	-3	-1
	7	8	7	27	25	25	2
	8	5	-1	23	23	-23	0
	9	28	22	< 5	4	-4	0
	10	7	-4	8	9	9	0
	11	< 4	1	10	9	-9	0
	12	13	11	< 3	0	0	0
1	1	74	85	53	44	42	12
	2	34	-34	101	97	97	11
	3	16	-16	45	43	-43	-7
	4	66	73	15	12	12	4
	5	< 4	-1	53	47	47	6
	6	4	3	30	27	-27	-1
	7	41	45	< 5	1	1	1
	8	< 5	-5	21	22	22	2
	9	< 5	-7	10	10	-10	1
	10	13	17	< 4	1	1	0
	11	< 3	2	6	7	7	0
	12	< 3	0	< 3	4	-4	0
2	1	50	-53	33	43	-41	15
	2	49	52	10	16	14	-6
	3	38	-36	64	63	62	-10
	4	20	-20	35	38	-37	7
	5	43	48	< 5	2	2	0
	6	9	-10	25	26	26	-4
	7	5	-9	20	19	-19	1
	8	16	18	< 5	7	7	0
	9	5	-6	14	16	16	-1
	10	< 4	-2	6	8	-8	0
	11	8	9	< 3	0	0	0
3	1	34	-31	77	75	75	-3
	2	34	-31	46	47	-47	-7
	3	75	67	< 5	3	-2	-1
	4	13	-9	30	29	29	2
	5	13	-10	35	35	-35	-2
	6	36	29	< 5	5	-5	-1
	7	10	-7	17	19	19	0
	8	10	-5	7	8	-8	0
	9	13	12	< 4	0	0	0
	10	< 3	-4	< 3	4	4	0
4	1	56	65	17	14	13	3
	2	14	-16	46	43	43	4
	3	4	-8	40	40	-39	-3
	4	40	43	7	8	-8	1
	5	10	-10	15	18	18	1
	6	< 5	-6	19	17	-17	-1
	7	20	24	< 5	2	2	0
	8	< 4	-2	11	11	11	0
	9	< 3	-3	7	8	-8	0
10	3	7	-	-	-	-	

TABLAU III (suite)

h	k	l = 0		l = 1			
		Fo	Fc	Fo	Fc	A	B
5	1	13	-16	32	36	-34	10
	2	42	46	< 5	2	-2	-1
	3	15	-12	20	20	20	-2
	4	13	-13	27	28	-28	4
	5	19	23	< 5	2	2	0
	6	< 5	-2	15	15	15	-1
	7	< 4	0	10	10	-10	1
	8	< 11	11	< 4	1	1	0
	9	< 3	-3	-	-	-	-
6	1	8	-5	34	33	33	0
	2	11	-10	34	33	-33	-3
	3	33	29	< 5	6	-6	-1
	4	12	-6	15	18	18	1
	5	< 5	-2	13	13	-13	0
	6	22	18	4	2	-2	0
	7	< 4	-1	7	7	7	0
	8	< 3	-2	-	-	-	-
7	1	34	38	< 6	0	0	0
	2	< 5	-10	15	19	19	0
	3	< 5	-5	15	16	-15	-1
	4	20	24	< 5	1	1	0
	5	< 4	0	9	9	9	0
	6	< 4	0	9	9	-9	-1
	7	8	10	< 4	0	0	0
8	1	10	-10	15	15	-14	3
	2	19	20	< 5	5	5	0
	3	< 5	-1	14	15	15	0
	4	< 4	0	8	10	-10	1
	5	11	12	< 3	0	0	0
	6	< 3	0	-	-	-	-
9	1	10	-8	18	21	21	1
	2	< 5	-4	5	8	-8	-1
	3	18	14	< 4	0	0	0
	4	< 3	-2	7	8	7	1
	5	< 3	-2	-	-	-	-
10	1	12	14	< 4	2	2	0
	2	< 4	-4	6	7	7	-1
	3	< 3	-3	6	8	-8	0
	4	< 4	7	-	-	-	-
11	1	< 3	-2	7	8	-8	0
	2	6	8	< 3	2	-2	0
12	1	< 3	-1	< 3	0	0	0

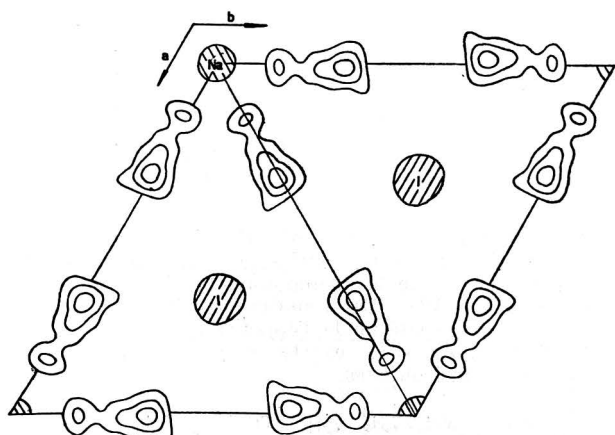


Fig. 1. — Projection selon [001] de la densité électronique. Échelle arbitraire. Courbes de niveau équidistantes.

Discussion.

Les molécules d'acétone ne s'écartent pas beaucoup du plan $x = y$ ou des plans équivalents. Considérons, par exemple, la molécule dont les coordonnées atomiques

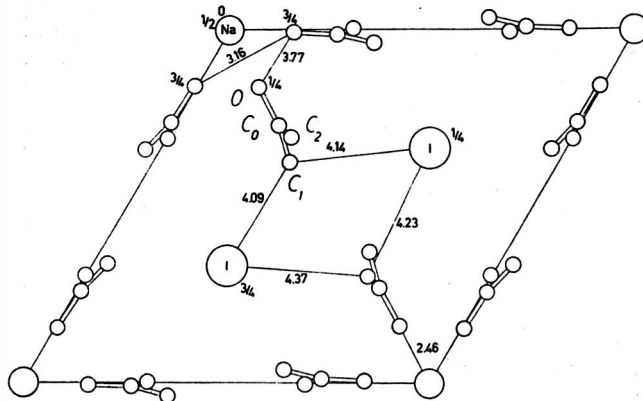


Fig. 2. — Projection de la structure selon [001]. Distances interatomiques en Å. Hauteurs de certains atomes en fraction du paramètre c.

sont indiquées au tableau I (voir figures 2 et 3). L'un des groupes méthyle (C₂) est pratiquement dans le plan $x = y$, à une hauteur proche de 1/2, ce qui le place à des distances sensiblement égales des deux atomes d'iode. La distance méthyle-méthyle étant inférieure à $c/2$, les autres carbones sont entraînés vers le haut. Cela oblige le second groupe méthyle (C₁), en même temps que le groupe carbonyle, à s'écartier du plan de façon à se placer, lui aussi, à distances égales des atomes d'iode. Nous ne discuterons pas les distances interatomiques de la molécule d'acétone, qui ont été déterminées de façon semi-empirique. On peut cependant, au vu de la distance C—O (1,24 Å), rejeter l'hypothèse d'une énolisation (7).

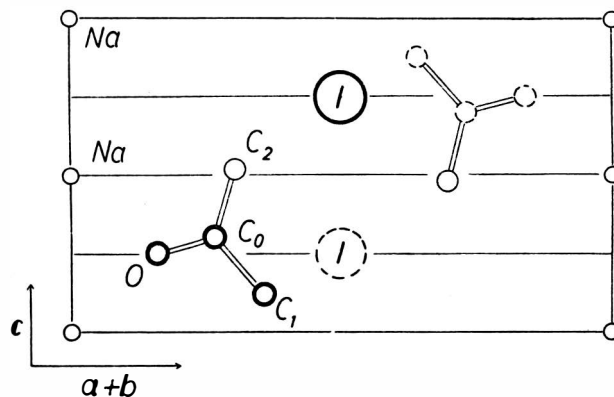


Fig. 3. — Projection d'une partie du contenu de la maille sur le plan $x = y$. En traits fins: atomes dans le plan; en traits discontinus: atomes derrière le plan; en traits gras: atomes devant le plan.

L'entourage du sodium se compose de six atomes d'oxygène disposés autour de l'axe 6_3 , l'ensemble formant un octaèdre étiré suivant cet axe. La distance Na—O vaut 2,46 Å, avec un écart normal inférieur à 0,02 Å. Cette distance est plus grande que la distance correspondante dans $\text{NaI} \cdot 3 (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ (2,40 Å). Cela correspond à une plus grande stabilité de ce dernier composé et peut s'expliquer par le caractère plus polaire de la diméthylformamide. L'entourage octaédrique normal est

mieux respecté dans le complexe avec l'acétone que dans celui avec la diméthylformamide, où il faut tenir compte de la présence de l'hydrogène du groupe aldéhyde.

Chaque atome d'iode est entouré par des atomes d'hydrogène appartenant à douze groupes méthyle. La distance moyenne C—I vaut 4,21 Å, alors que la somme des rayons de van der Waals de CH₃ et de I est égale à 4,15 Å. Comme dans la diméthylformamide, les atomes d'hydrogène tournent ou oscillent autour des axes N—C (J. M. DEREPPE et Y. GOBILLON, Étude par résonance magnétique, à paraître).

Les constantes de température B sont élevées. La vibration thermique des atomes est donc très forte, ce qui n'a rien d'étonnant, puisque les cristaux ont été étudiés à une température proche de leur point de fusion. Comme dans le complexe avec la diméthylformamide, c'est le sodium qui vibre le moins fort et les groupes méthyle, le plus fort.

La liaison entre sodium et oxygène est de nature essentiellement polaire (liaisons ion-dipôle). YAMADA (8), sur la base de plusieurs hypothèses, dont une parfaitement vérifiée par ce travail (distance Na—O = 2,46 Å), a calculé pour la liaison Na—O dans NaI.3 (CH₃)₂CO un pourcentage de covalence égal à 8. Le même calcul, appliqué à NaI.3 (CH₃)₂NCHO (distance Na—O = 2,40 Å), donne 10%. Ces chiffres ne doivent être considérés que comme des ordres de grandeur, mais semblent

montrer que le caractère covalent de la liaison n'est pas tout-à-fait négligeable.

* * *

Nous tenons à exprimer notre gratitude au F.N.R.S. et à l'I.R.S.I.A. pour l'octroi d'un mandat et d'une bourse de spécialisation à deux d'entre nous (P. P. et Y. G.). La plupart des calculs ont été effectués sur la Wegematic 1 000 de la S. A. Photo-Produits Gevaert, sous la direction de M. J. de KERF, à qui vont également nos remerciements.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H. E. PATTEN et W. R. MOTT, *Chem. News.*, 1909, **100**, 321.
- (2) Y. GOBILLON, P. PIRET et M. Van MEERSSCHE, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 551.
- (3) R. MACY et E. W. THOMAS, *J. amer. chem. Soc.*, 1926, **48**, 1547.
- (4) W. L. BOND, *International Tables for X-ray Crystallography*, 1959, Vol. II, p. 295 (The Kynoch Press, Birmingham).
- (5) *Tables of interatomic distances*, 1958, p. 150 (The Chemical Society, London).
- (6) V. VAND, P. F. EILAND et R. PEPINSKY, *Acta Cryst.* 1957, **10**, 303.
- (7) N. A. SLOVOKHOTOVA, *Zh. fiz. Khim.*, 1951, **25**, 768.
- (8) H. YAMADA, *Bull. chem. Soc. Jap.*, 1960, **33**, 780.

N° 33. — Influence du milieu sur les vitesses de réaction de l'acide chlorhydrique avec le phénoxyméthyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétanne,

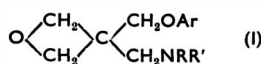
par M^{me} Jacqueline SEYDEN-PENNE, PHAN-CHI-DON et Pierre CHABRIER.

(Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine de Paris, C. N. R. S.)

(Manuscrit reçu le 18.10.62.)

Selon le milieu, l'acide chlorhydrique réagit plus ou moins vite avec le phénoxyméthyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétanne en conduisant au chlorométhyl-2 phénoxyméthyl-2 propanediol-1,3. Les solvants aprotiques accélèrent la réaction (benzène, nitrobenzène, éther) tandis qu'on observe un léger ralentissement dans l'éthanol anhydre et une diminution plus importante de la vitesse en présence d'eau (éthanol à 5 % et à 10 % d'eau, dioxanne aqueux). En l'absence d'eau, la réaction est d'ordre 2. En présence d'eau, l'ordre n'est plus constant.

Lors d'un précédent travail (1) sur les aryloxyméthyl-3 dialcylaminométhyl-3 oxétannes (I), nous avons tenté en vain d'obtenir les chlorhydrates de ces amines tertiaires par action d'une quantité équimoléculaire d'acide chlorhydrique en solution étherée sur une solution des bases libres dans ce même solvant.

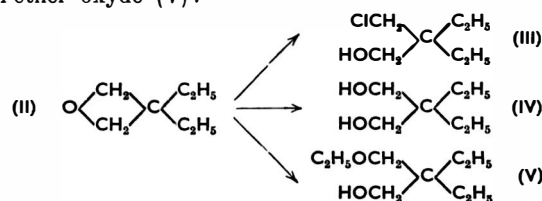


Concurremment à la salification de l'amine, nous observons une ouverture du cycle oxétanne. Il semblait donc que la vitesse d'ouverture du cycle dans ce milieu était particulièrement élevée.

La réaction des oxétannes avec les hydracides en milieu aqueux (2), benzénique (3), étheré (4), ou alcoolique (5) était déjà connue. Mais une étude comparative des différents milieux n'avait jamais été entreprise. C'est l'objet de ce travail.

Nous avons d'abord montré que dans tous les milieux nous avons affaire à une réaction univoque, sans formation de produits secondaires. En effet, RONDESVEDT (5) avait obtenu, par action de ClH dans l'éthanol aqueux sur le

diéthyl-3,3 oxétanne (II), le chloroalcool (III), le diol (IV) et l'éther oxyde (V):



Dans le cas du phénoxyméthyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétanne (VI) on obtient exclusivement, quel que soit le milieu où l'on opère, le chlorométhyl-2 phénoxyméthyl-2 propanediol-1,3 (VII). Ces résultats ont été étayés à la fois par l'analyse centésimale, l'épreuve du point de fusion mélangé, la superposition exacte des spectres infrarouge des produits ainsi obtenus.

