

05.1-44 ALLIAGES MOLECULAIRES - SYSTEME p-DICHLORO-BENZENE/p-DIBROMOBENZENE par J.Housty*, N.B.Chanh*, M.Cuevas**, M.Font-Altaba**, Y.Haget*
 * Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, LA 144, Université de Bordeaux I - 33405 Talence, France
 ** Département de Cristallographie et de Minéralogie, Université de Barcelone - Espagne.

Ce travail fait partie d'une étude plus générale sur la syncristallisation organique dont le but est de dégager les critères de miscibilité, compte tenu de la dualité encombrement stérique des constituants/interactions intermoléculaires, mais aussi des changements de phase affectant éventuellement les constituants purs. Le système choisi présente, en outre, l'intérêt de faire intervenir des composés connus comme étant agents stockant l'énergie par chaleur latente. Les techniques et l'analyse retenues ici sont à la fois d'ordre cristallographique et énergétique (toutes les précautions étant prises pour éviter toute sublimation parasite au cours des différentes investigations). Dans le but d'uniformiser l'ensemble des résultats obtenus, l'étude du comportement polymorphique du dérivé chloré (transition α monoclinique - β triclinique) a été reprise, le dérivé bromé quant à lui reste sous forme α jusqu'à la fusion.

La détermination du diagramme de phase du système binaire montre la présence, à haute température, d'une très faible zone de miscibilité sous forme β du dérivé bromé dans le dérivé chloré. Par contre, il existe un très large domaine de syncristallisation sous forme α . Ces deux domaines sont séparés par un fuseau de transition ($\alpha+\beta$) s'achevant par une fusion eutectique. On note par ailleurs, l'apparition à basse température d'un phénomène de démixtion au sein des formes α autour de la composition 60 % en dérivé bromé.

L'affinement des paramètres cristallins de diverses solutions solides α , obtenus grâce aux diffractogrammes enregistrés avec précision (étalon interne) permet de déterminer les variations de ces données en fonction de la composition x : alors que a , b , c varient à peu près linéairement avec x , le paramètre β présente un écart nettement négatif. Les chaleurs de fusion, ainsi que celles de dissolution (dans le benzène) des solutions solides α ont été mesurées : à partir de ces données, il est possible d'atteindre les énergies de syncristallisation des différents alliages.

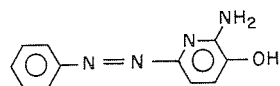
La syncristallisation des formes α peut être interprétée d'une part en terme d'homéomorphisme moléculaire selon le degré de ressemblance proposé par Kitaigorodskii : $\epsilon_k = 0,87$ et d'autre part, en terme d'isomorphisme cristallin $\epsilon_v = 0,93$.

05.1-45 STUDIES OF THE POLYMORPHS OF 4-FLUORO-1-NITROBENZENE, 4-CHLORO-1,2-DINITROBENZENE AND 4-CHLORO-1,3-DINITROBENZENE. By A. Wilkins and R.W.H. Small, Chemistry Department, The University, Lancaster, England.

Halogenated derivatives of mono- and dinitrobenzenes have been reported to show an unusual degree of polymorphism. Two, and frequently more, melting points have been recorded for compounds of this type. Single crystals of the less stable forms of many of these compounds are difficult to obtain but in the case of each of the three title compounds the structures of two polymorphs have been determined. The purpose of the investigation has been to determine (i) the influence of the crystal environment on the molecular parameters, particularly torsion angles (ii) any common features of intermolecular association and (iii) the relation between the structures of the polymorphs of each compound and, where appropriate, the mode of transformation. The six crystal structures will be described and discussed in these terms.

05.1-46 PHASE TRANSITIONS IN AZO COMPOUNDS. MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES OF THE LOW- AND HIGH-TEMPERATURE FORMS OF 2-AMINO-3-HYDROXY-6-PHENYLAZOPYRIDINE. By Gautam R. Desiraju, School of Chemistry, University of Hyderabad, Hyderabad 500 134, India.

The title compound undergoes phase transitions at 393, 442 and 449K. The low-temperature modification crystallizes in the space group $Pbca$ and the high temperature form in $P2_1/c$.



The structures of both forms have been solved from counter data (CAD-4) using the program MULTAN 78. The structures have been refined satisfactorily using full-matrix least-squares methods (ORFLS).

The notable features in both structures are the hydrogen bonding between amino and hydroxy groups of neighbouring molecules and the conformations of the six-membered rings about the central C-N=N-C linkage. The structural basis for the phase transitions can be rationalized, and the relationship of these structures to those of the isoelectronic benzylidene anils understood, from the structures of the two polymorphs.