

d'établir une filiation structurale continue entre le modèle hexagonal compact et le type TlAlF<sub>4</sub>, l'amplitude des glissements et des rotations d'octaèdres dépendant essentiellement de la dimension tant absolue que relative des rayons atomiques cationiques.

Toutefois, il faut noter que la structure de KFeF<sub>4</sub> (Heger, Geller & Babel, 1971) qui dérive de TlAlF<sub>4</sub> également par un glissement des couches d'octaèdres [FeF<sub>6</sub>] et une rotation de ces octaèdres, n'est pas fiable directement au modèle hexagonal compact.

Ainsi la filiation structurale à l'intérieur de ces composés A<sup>+</sup>B<sup>3+</sup>F<sub>4</sub> dépend peut-être d'autres paramètres que nous n'avons pas mis en évidence ici. D'autres études structurales dans cette série, actuellement en cours, permettront peut-être de préciser ce point.

#### Références

- ANDERSON, S. & GALY, J. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 847–850.  
 BABEL, D., WALL, F. & HEGER, G. (1974). *Z. Naturforsch.* **29b**, 139–148.  
 BARBALAT, C. & VEDRINE, A. (1974). *Rev. Chim. Minér. Fr.* **11**, 388–398.  
 BARS, O., GUILLEVIC, J. & GRANDJEAN, D. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 48–57.  
 BROSSET, C. (1937). *Z. anorg. allgem. Chem.* **235**, 139–147.  
 COURBION, G., JACOBONI, C. & DE PAPE, R. (1974). *Mater. Res. Bull.* **9**, 425–437.  
 HEBECKER, C. (1975). *Z. anorg. allgem. Chem.* **412**, 37–45.  
 HEGER, G., GELLER, R. & BABEL, D. (1971). *Solid State Commun.* **9**, 335–340.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL 3794, révisé en 1971.  
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.  
 NOUET, J., JACOBONI, C., FREYE, G., GERARD, J. Y. & DE PAPE, R. (1971). *J. Cryst. Growth*, **8**, 94–98.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-matrix Crystallographic Least-squares Program*.  
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.  
 TRESSAUD, A., GALY, J. & PORTIER, J. (1969). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **92**, 335–341.  
 TRESSAUD, A., PORTIER, J., DE PAPE, R. & HAGENMULLER, P. (1970). *J. Solid State Chem.* **2**, 269–277.  
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.  
 WELLS, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edition, p. 145. Oxford Univ. Press.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 2110

## Études Conformationnelles de Dérivés d'Oligométhylène Glycols et de Composés Apparentés. V. Structure Cristalline et Moléculaire du Téréphtalate de Méthyle, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>

PAR FRANÇOIS BRISSE ET SERGE PÉREZ

Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6210, Montréal, H3C 3V1, P.Q., Canada

(Reçu le 8 décembre 1975, accepté le 20 janvier 1976)

Crystals of dimethyl terephthalate, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, belong to the orthorhombic space group *Pbca*. The unit-cell dimensions are  $a = 21.942$  (5),  $b = 7.097$  (2) and  $c = 6.009$  (2) Å. The crystal structure was solved by packing analysis. Full-matrix least-squares refinement of the coordinates and thermal parameters led to an *R* index of 0.045 for 687 reflexions with  $I/\sigma(I) \geq 2.0$ . The molecule situated on a crystallographic centre of symmetry is almost planar. The plane of the carboxylate group is tilted by 4.7° with respect to the plane of the benzene ring. The molecular structure is compared with those of terephthalic acid and the terephthalate ion. A standard geometry is proposed for the terephthalate portion of the molecule to be used in a conformational analysis of poly(oligomethylene terephthalates).

#### Introduction

La détermination de la structure cristalline et moléculaire du téréphtalate de méthyle, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, a été entreprise dans le cadre de notre étude systématique des molécules modèles des poly-(oligométhylène téréphtalates) (Pérez & Brisse, 1975*a*). Les premiers résultats de cette étude (Pérez & Brisse, 1975*b*, 1976*a,b*) comparés à ceux d'une analyse conformationnelle (Sundararajan, Labrie & Marchessault, 1975) ont montré que l'étude cristallographique de telles molécules modèles permettait, non seulement une connais-

sance précise de la géométrie des sous unités monomères composant le polymère, mais aussi d'accéder aux conformations possibles de la chaîne macromoléculaire. Il va sans dire que le choix d'un modèle acceptable est limité par certaines considérations. Ainsi, à l'encontre du téréphtalate de bis(hydroxyéthyl-2) étudié par Kashino & Haisa (1975) les composés choisis pour notre travail ne sont pas susceptibles de former des liaisons hydrogène qui pourraient partiellement affecter les données structurales recherchées. Pour accéder à l'entité que représente la chaîne macromoléculaire, les différentes molécules modèles néces-

saies doivent avoir en commun un certain ensemble de recouvrement. Le téréphtalate de méthyle est utilisé comme modèle de la partie téréphtalique du poly-(éthylène téréphtalate) et autres poly-(oligométhylène téréphtalates). Une description précise de la partie glycolique a été obtenue lors de la résolution de la structure cristalline du dibenzoate d'éthylène glycol (Pérez & Brisse, 1976a). La Fig. 1 représente les molécules modèles étudiées et le poly-(éthylène téréphtalate).

### Partie expérimentale

Le téréphtalate de méthyle commercial a été recristallisé par évaporation lente d'une solution de chloroforme. Les clichés de précession ont permis de déterminer les conditions d'observation propres au groupe

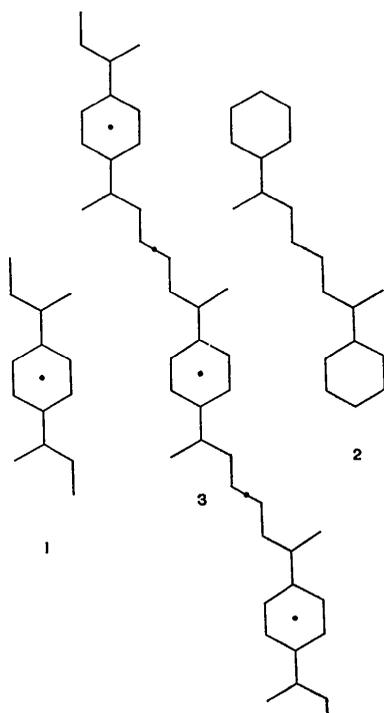


Fig. 1. Comparaison de la molécule de poly-(éthylène téréphtalate) (3) et des molécules modèles de dibenzoate d'éthylène glycol (2) et du téréphtalate de méthyle (1).

spatial orthorhombique  $Pbca$  ( $h0l$ ,  $l=2n$ ;  $hk0$ ,  $h=2n$ ;  $0kl$ ,  $k=2n$ ). Les paramètres de la maille élémentaire ont été affinés par la méthode des moindres-carrés appliquée à douze réflexions centrées sur le diffractomètre.

### Données cristallographiques

$C_{10}H_{10}O_4$ , P.M. 194,19, p.f. 142°C,  $F(000)=408$  e. Orthorhombique,  $Pbca$ ,  $D_o=1,359$ ,  $D_c=1,378$  g cm $^{-3}$ ,  $Z=4$ ,  $a=21,942$  (5),  $b=7,097$  (2),  $c=6,009$  (2) Å,  $V=935,7$  Å $^3$ ;  $a=22,0$ ,  $b=5,7$ ,  $c=7,1$  Å (Bailey, 1949);  $\mu(\text{Cu } K\alpha)=9,06$  cm $^{-1}$ ,  $\lambda(\text{Cu } K\alpha_1)=1,54056$  Å,  $T=20$  (1)°C.

Les intensités de 737 réflexions indépendantes, à l'intérieur d'un octant de la sphère de réflexion limitée par  $2\theta \leq 124^\circ$ , ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Picker. La radiation du cuivre était monochromatisée par un cristal de graphite. La méthode de mesure  $\theta-2\theta$  a été utilisée avec une vitesse de balayage de  $1^\circ(2\theta)$  min $^{-1}$  et une largeur minimum de balayage de  $1,75^\circ(2\theta)$ . Le temps de comptage du bruit de fond de part et d'autre de la réflexion était de 20s. La moyenne des intensités de trois réflexions témoins, mesurées toutes les 30 réflexions, a varié d'environ 10% au cours de la durée des mesures diffractométriques. Les intensités ont été corrigées du bruit de fond et ramenées à une échelle commune en utilisant les programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966).

Parmi les 737 réflexions mesurées, 50 d'entre elles, telles que  $I/\sigma(I) \leq 2,0$ , ont été affectées d'un poids nul. La grandeur  $\sigma(I)$  a été calculée par la relation  $\sigma(I) = [I_T + (t/40)^2 B + (0,02 I_N)^2]^{1/2}$  où  $I_T$  est le nombre total de coups,  $B$  est le bruit de fond total,  $I_N$  le nombre net de coups et  $t$  la durée de balayage d'une réflexion.

Le cristal utilisé, une plaquette de dimensions  $0,08 \times 0,33 \times 0,50$  mm, a nécessité l'application d'une

Tableau 1. Paramètres pour le calcul de l'énergie des répulsions interatomiques non-liés

Interaction	$d_0$ (Å)	$w_r$ (kcal mol $^{-1}$ Å $^2$ )
O...O	3,40	1,25
O...C	3,40	1,00
O...H	3,25	1,80
C...C	3,65	1,87
C...H	3,03	1,56
H...H	2,88	1,00

Tableau 2. Coordonnées fractionnaires et facteurs thermiques

Les facteurs thermiques anisotropes sont les coefficients de l'expression  $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + \dots + 2U_{12}a^*b^*hk + \dots)]$ . Les facteurs thermiques isotropes sont définis par  $T = \exp[-8\pi^2 U(\sin^2 \theta/\lambda^2)]$ . Les coordonnées des atomes C et O sont  $\times 10^5$  tandis que celles des hydrogènes sont  $\times 10^4$ . Les facteurs thermiques des atomes C et O sont  $\times 10^4$  et ceux des hydrogènes sont  $\times 10^3$ .  $U_{ij}$  et  $U_{iso}$  sont exprimés en Å $^2$ .

	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O(1)	16608 (6)	-4910 (26)	3875 (27)	459 (9)	1275 (15)	604 (10)	93 (8)	55 (7)	-176 (9)
O(2)	13017 (6)	5271 (23)	36275 (23)	487 (9)	930 (12)	467 (9)	26 (7)	-96 (6)	-133 (7)
C(1)	5959 (8)	429 (23)	7613 (30)	413 (11)	459 (10)	355 (9)	-22 (7)	19 (7)	0 (7)
C(2)	1289 (8)	6860 (26)	21064 (29)	480 (11)	521 (11)	324 (10)	-18 (8)	8 (8)	-41 (8)
C(3)	4638 (9)	-6389 (26)	-13525 (29)	437 (11)	546 (11)	379 (10)	10 (8)	66 (8)	-52 (8)
C(4)	12406 (8)	-84 (29)	15170 (36)	430 (11)	590 (19)	462 (11)	-15 (9)	-4 (9)	0 (8)
C(5)	19123 (12)	4357 (48)	45419 (48)	505 (14)	1044 (23)	626 (16)	25 (13)	-183 (12)	-64 (15)

Tableau 2 (suite)

	x	y	z	$U_{iso}$
H(21)	242 (8)	1222 (28)	3494 (35)	56 (6)
H(31)	808 (10)	-1000 (26)	-2212 (31)	56 (6)
H(51)	2250 (14)	998 (44)	3690 (53)	105 (10)
H(52)	2025 (14)	-822 (37)	4571 (50)	97 (10)
H(53)	1891 (13)	1074 (41)	5868 (58)	107 (11)

correction d'absorption. Les valeurs extrêmes du coefficient de transmission variaient entre 0,63 et 0,93. Les facteurs de diffusion utilisés pour les atomes C et O sont ceux donnés par Cromer & Waber (1965) et ceux donnés par Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène.

### Détermination et affinement de la structure

La détermination du nombre d'homologues,  $Z=4$ , conduit à envisager une localisation particulière des molécules par rapport aux éléments de symétrie du groupe spatial  $Pbca$ . Dans le cas présent, seule la localisation d'une molécule sur un centre de symétrie est compatible avec la symétrie moléculaire. L'orientation approximative de la molécule dans la maille a été trouvée en supposant tous les atomes coplanaires. Cette orientation a été confirmée et optimisée grâce au programme de 'rangement moléculaire' (packing) *PACK5* décrit par Williams (1969). Ce programme, basé sur l'utilisation des fonctions quadratiques de répulsions interatomiques non-liées, permet une minimisation par moindres-carrés des interactions entre molécules voisines.

Pour une paire d'atomes ( $i, j$ ), l'énergie de répulsion interatomique non liée  $\varepsilon_r$  s'exprime par  $\varepsilon_r = w_p(d_o - d_{ij})^2$  quand  $d_{ij} < d_o$  et  $\varepsilon_r = 0$  pour  $d_{ij} > d_o$ , où  $d_{ij}$  est la distance interatomique,  $d_o$  une distance limite déterminée empiriquement et  $w_p$  un coefficient de pondération. Les valeurs de  $d_o$  et  $w_p$  utilisées pour ce calcul sont indiquées dans le Tableau 1. La valeur minimum atteinte par l'indice de rangement moléculaire  $R_p = \sum w_p(d_o - d_{ij})^2$  a été de 3,31 kcal mol<sup>-1</sup>.

Un affinement des coordonnées atomiques de la molécule dans l'orientation déterminée ci-dessus a fait décroître le facteur  $R = \sum \Delta F / \sum F_o$  de 0,431 de 0,178. Ce facteur  $R$  a pris la valeur de 0,105 après trois cycles d'affinement isotrope des facteurs de température.

Tous les atomes d'hydrogène ont pu être localisés sur une carte de section différence de Fourier. Trois cycles d'affinement pondéré, anisotrope pour les atomes d'oxygène et de carbone, et isotrope pour les atomes d'hydrogène ont conduit à  $R=0,045$  et  $R_w^*=0,061$  pour les 687 réflexions telles que  $I/\sigma(I) \geq 2,0$ . Lorsque toutes les réflexions mesurées sont utilisées les facteurs  $R$  prennent les valeurs:  $R=0,052$  et  $R_w=0,066$ . Lors de l'affinement pondéré chaque réflexion était affectée d'un poids  $w$  tel que  $w = 1/\sigma(I)$ . Un calcul de la densité électronique résiduelle ne révèle que de légères fluctuations dont les valeurs extrêmes sont  $-0,15$  et  $+0,17$  e Å<sup>-3</sup>.

### Description de la structure et discussion

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont présentés dans le Tableau 2.† Les distances et les angles interatomiques

$$* R_w = [\sum w \Delta F^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}.$$

† La liste des facteurs de structure a été déposée aux archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31629: 6 pp.). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

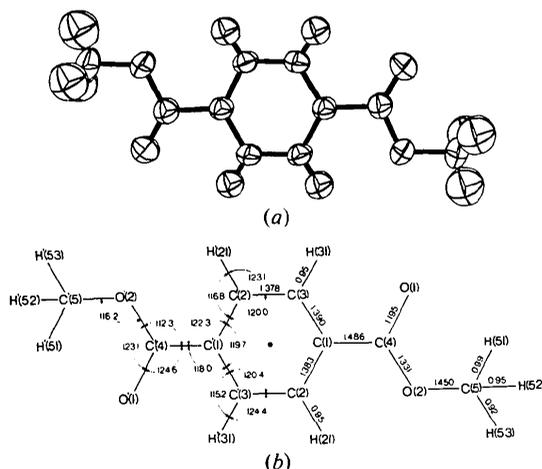


Fig. 2. (a) Ellipsoïdes des facteurs thermiques anisotropes d'une molécule de téréphtalate de méthyle. (b) Numérotation des atomes; distances et angles de la molécule.

Tableau 3. Paramètres de l'analyse par corps rigide

Toutes les quantités sont  $\times 10^4$ .

$$T = \begin{pmatrix} 420 (11) & 385 (24) & 316 (13) \\ & -22 (12) & 35 (11) \\ & & 15 (15) \end{pmatrix} \text{Å}^2$$

$$L = \begin{pmatrix} 114 (16) & 18 (2) & 31 (8) \\ & -5 (6) & 21 (9) \\ & & 4 (4) \end{pmatrix} \text{rad}^2$$

Axes principaux de T

Racine des amplitudes  
quadratiques moyennes  
(Å)

	Cosinus directeurs		
2087	-9187	3243	-2253
1962	-2427	-9142	-3245
1734	-3112	-2435	9186

Axes principaux de L

Racine des amplitudes  
quadratiques moyennes  
(rad)

	Cosinus directeurs		
1091	9726	-428	2284
531	1899	-4107	-8918
397	1335	9107	-3910

sont rassemblés sur la Fig. 2 où sont aussi tracés les ellipsoïdes des facteurs d'agitation thermique anisotropes correspondant à un niveau de probabilité de 50%. Les erreurs estimées sont de l'ordre de 0,003 Å et de 0,02° pour les distances et les angles entre atomes 'semi-lourds' respectivement; les erreurs correspondantes sont de 0,02 Å et de 1,2° lorsque les atomes d'hydrogène sont impliqués.

#### Analyse de l'agitation thermique anisotrope des atomes

Cette analyse a été conduite selon les principes de la méthode TLS décrite par Schomaker & Trueblood (1968). De par la localisation de la molécule sur un centre de symétrie cristallographique, les tenseurs symétriques **T** et **L** suffiraient pour la description des mouvements de translation et de rotation de la molécule. La valeur quadratique moyenne des  $\Delta U_{ij}$ , calculée en supposant l'ensemble de la molécule comme rigide, est de 0,0049 Å<sup>2</sup>. Cette valeur, de l'ordre de  $3\sigma(U_{ij})$ , est à la limite des critères de rigidité acceptables au sens de Burns, Ferrier & McMullan (1967). Pour obtenir une représentation correcte du mouvement moléculaire, le calcul a été repris en excluant les atomes C(5) et O(1) de l'ensemble supposé rigide. Ces

atomes sont en effet affectés de facteurs d'agitation thermique élevés. Dans ces conditions, la valeur quadratique moyenne des  $\Delta U_{ij}$  est de 0,0017 Å<sup>2</sup>. Cette valeur montre que la molécule, sans les atomes C(5) et O(1), constitue un ensemble rigide à partir duquel les groupes O(1)-C(5)H<sub>3</sub> ont des mouvements propres.

Tableau 4. Plans moyens et déviations des plans (Å)

Plan A	$\chi^2 = 1,38$	Plan B	$\chi^2 = 4,89$
C(1)	-0,001 (2)	O(1)	-0,002 (2)
C(2)	0,001 (2)	O(2)	-0,001 (2)
C(3)	0,001 (2)	C(1)	-0,001 (2)
O(1)*	-0,009 (2)	C(4)	0,004 (2)
O(2)*	-0,165 (2)	C(5)*	-0,061 (3)
C(4)*	-0,051 (2)		
C(5)*	-0,285 (3)		
H(21)*	0,064 (21)		
H(31)*	0,043 (20)		

#### Equations des plans moyens

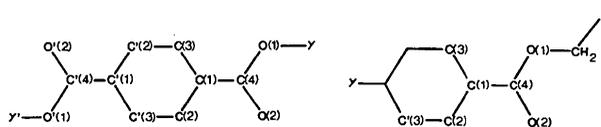
Plan A	0,1097X + 0,9196Y - 0,3772Z = 0
Plan B	0,1234X + 0,9456Y - 0,3005Z - 0,0550 = 0

X, Y, Z sont les axes d'un référentiel orthogonal par rapport au référentiel cristallin.

\* Ces atomes n'ont pas été inclus dans le calcul du plan moyen.

Tableau 5. Distances et angles des groupements téréphtalate et benzoate

Les mesures suivies d'un astérisque (\*) n'ont pas été incluses dans les moyennes. Références: (1) Ce travail; (2) Kashino & Haisa (1975); (3) Cobbleddick & Small (1972); (4) Bailey & Brown (1967); (5), (6), (7) Pérez & Brisse (1976a, 1975b, 1976b).



REFERENCES	1	2	3	4	$\bar{x}_i \bar{s}_i^2 \bar{t}$	5	6	7	$\bar{x}_i \bar{s}_i^2 \bar{t}$	t		
$\gamma$	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	H, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H		H	Cl	Cl				
<b>DISTANCES (Å)</b>												
C(1)-C(2)	1,390	1,390	1,380	1,400*	1,401*	1,389 (1)	1,381	1,387	1,382	1,386 (7)	0,49	
C(1)-C(3)	1,363	1,388	1,386	1,389*	1,406*	1,386 (2)	1,387	1,391	1,392	1,391	1,390 (1)	2,47
C(2)-C(3)	1,370	1,380	1,391	1,371*	1,370*	1,383 (4)	1,379	1,376	1,380	1,378	1,378 (1)	1,17
C(1)-C(4)	1,486	1,489	1,494	1,494	1,485	1,489 (2)	1,478	1,476	1,482	1,486	1,481 (2)	2,74
O(1)-O(1)	1,331	1,329	1,332	1,303*	1,272*	1,331 (1)	1,339	1,339	1,344	1,329	1,338 (5)	1,34
C(4)-O(2)	1,155	1,204	1,209	1,230*	1,262*	1,203 (4)	1,209	1,202	1,204	1,205	1,205 (1)	0,53
$\sigma$ , (Å)	0,003	0,004	0,004	0,004	0,003		0,003	0,003	0,002	0,003		
<b>ANGLES (°)</b>												
C(2)-C(1)-C(4)	118,0	118,0	117,5	118,5*	119,4*	117,8 (2)	119,0	118,1	118,0	119,8	118,7 (4)	1,96
C(3)-C(1)-C(4)	122,3	122,0	121,6	121,9*	120,2*	122,0 (5)	121,4	122,2	122,8	121,4	122,0 (5)	0,12
O(2)-C(4)-C(1)	124,6	125,3	123,9	121,1*	119,5*	124,6 (4)	124,6	124,1	124,5	124,8	124,5 (2)	0,23
O(1)-C(4)-C(1)	112,3	111,6	112,3	116,2*	117,0*	112,1 (2)	113,1	112,8	112,5	112,4	112,7 (2)	2,25
O(1)-C(4)-O(2)	123,1	123,2	123,8	122,7	123,1	123,2 (2)	122,3	122,6	123,0	123,5	122,9 (5)	0,94
C(1)-C(2)-C(3)	120,4	119,9	119,6	120,2	119,4	119,9 (2)	119,8	119,3	120,5	121,5	120,4 (4)	1,01
C(1)-C(3)-C(2)	120,0	120,2	119,5	120,2	120,2	120,0 (1)	120,1	119,8	120,7	120,2	120,2 (2)	0,78
C(2)-C(1)-C(3)	119,7	120,0	120,9	119,6	120,4	120,1 (2)	119,8	119,9	122,8	118,9	120,5 (8)	.20
$\sigma$ , (DEGRE)	0,2	0,5	0,5	0,6	0,3		0,2	0,2	0,15	0,2		
<b>ANGLES DIÈDRES (°)</b>												
Cycle/CARBOXYLATE	4,7	4,5	8,7	9,0	5,3		3,3	3,3	7,5	1,4		
R FINAL	0,045	0,072	0,076	0,045			0,040	0,033	0,042			

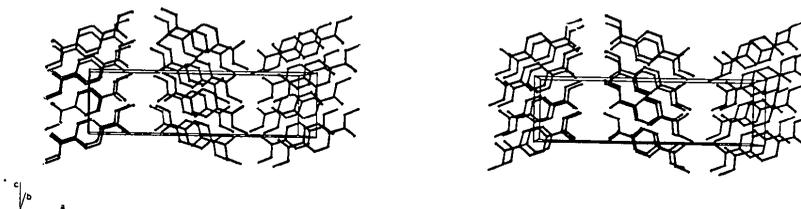


Fig. 3. Vue stéréoscopique de l'arrangement moléculaire.

Les paramètres de cette analyse de l'agitation thermique anisotrope sont présentés dans le Tableau 3.

#### Plans moyens

Les six atomes du cycle benzénique ne dévient pas plus de 0,001 Å du plan moyen de ces atomes (Tableau 4, plan A). Par contre les atomes du groupement carboxylate s'écartent de ce plan, mais forment entre eux un autre plan: plan B. L'angle dièdre des deux plans A et B est de 4,7°.

#### Distances et angles

Les distances et les angles calculés à partir des coordonnées atomiques obtenues lors du dernier cycle d'affinement sont comparés (Tableau 5) aux valeurs correspondantes du téréphtalate de bis(hydroxyéthyl-2) (Kashino & Haisa, 1975), de l'acide téréphtalique (Bailey & Brown, 1967) et du téréphtalate acide d'ammonium (Cobbledick & Small, 1972). Les distances et les angles du téréphtalate d'éthyle déterminés par Bailey (1949) n'ont pas été incorporés dans ce tableau à cause des grandes incertitudes ( $\pm 0,05$  Å et  $\pm 5^\circ$ ), qui accompagnent ces mesures. Dans tous les exemples cités le groupement téréphtalique est situé sur un centre de symétrie cristallographique. Les données des trois premières colonnes du Tableau 5 sont comparables entre elles mais diffèrent sensiblement des valeurs observées pour l'acide téréphtalique et le téréphtalate d'ammonium. Il faut noter l'évolution des distances C(4)-O(1) et C(4)-O(2) qui tendent à devenir égales entre elles en allant des composés 1 à 4 et celle des angles de valence O(1)-C(4)-C(1) et O(2)-C(4)-C(1) qui se rapprochent de 120°. Ces changements indiquent une délocalisation de plus en plus importante des électrons  $\pi$  du groupement carboxylate. Cette interprétation est corroborée par l'étude du téréphtalate de piperazinium par Kashino, Sasaki & Haisa (1973). Par ailleurs, les différences observées entre les longueurs des liaisons C(4)-O(1) et C(4)-O(2) du téréphtalate d'ammonium et de l'acide téréphtalique résultent de l'existence d'une ou de deux liaisons hydrogène respectivement.

#### Ensemble de recouvrement moléculaire

Afin de s'assurer de la validité du choix des molécules modèles pour la représentation de la chaîne polymérique du poly-(éthylène téréphtalate), nous avons comparé les géométries moléculaires moyennes des deux groupements chimiques, téréphtalate d'une part et benzoate d'autre part, ayant en commun un certain ensemble de recouvrement.

Les géométries moyennes de chacun des deux groupements ont été obtenues par application simple d'un calcul de moyenne arithmétique  $\bar{x} = (1/n) \sum_{i=1}^n x_i$ , les variances étant calculées par la relation

$$s' = \left[ \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|^2 / n(n-1) \right]^{1/2}$$

tirée d'*International Tables for X-ray Crystallography* (1959). Les géométries moyennes des groupements téréphtalate et benzoate sont regroupées dans le Tableau 5 sous les dénominations  $\bar{x}_T[s'_T]$  et  $\bar{x}_B[s'_B]$ . La recherche d'une signification d'une différence entre ces moyennes a été effectuée par utilisation du test *t* de Student. Dans ce cas, la véritable hypothèse à éprouver est que les deux échantillons ont été tirés au hasard d'une population totale dont les moyennes sont égales. En supposant le même ordre de grandeur des variances des deux populations et en calculant les écarts par rapport à la moyenne de leur propre groupe, la valeur *t* a été déterminée par la relation  $t = |\bar{x}_T - \bar{x}_B| / (s'_T{}^2 + s'_B{}^2)^{1/2}$ . Les significations des différences des moyennes ont été testées au niveau de 1% de probabilité pour  $n_T + n_B - 2$  degrés de liberté. Il apparaît alors (Tableau 5, colonne *t*) qu'aucune des différences entre les moyennes des éléments (distances et angles interatomiques) des deux ensembles téréphtalate et benzoate n'est significative au niveau de probabilité choisi, et que l'hypothèse de recouvrement de ces deux ensembles s'avère justifiée.

La comparaison des conformations des ensembles téréphtalate et benzoate révèle des rotations de faibles amplitudes du groupement carboxylate par rapport au cycle aromatique. L'orientation relative de ces deux plans ne peut donc être considérée comme une constante conformationnelle du groupement téréphtalate et doit être introduite comme variable lors des études d'analyse conformationnelle des poly-(oligométhylène téréphtalates).

#### Cohésion cristalline

Une paire de vues stéréoscopiques de l'arrangement cristallin des molécules de téréphtalate de méthyle est présentée Fig. 3. La cohésion cristalline est assurée par des forces de type van der Waals, le contact le plus court se produisant entre les atomes O(1) en  $(x, y, z)$  et C(5) en  $(\frac{1}{2} - x, -y, z - \frac{1}{2})$ . Cette distance O(1) ... C(5) n'est que de 3,172 (3) Å.

Les auteurs remercient vivement le Conseil National de Recherches du Canada pour l'aide financière apportée à ce travail.

#### Références

- AHMED, F. R., HALL, S., PIPPY, M. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic programs for the IBM 360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2nd ed. Appendix, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- BAILEY, M. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 120-126.
- BAILEY, M. & BROWN, C. J. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 387-391.
- BURNS, D. M., FERRIER, W. G. & McMULLAN, J. T. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 623-629.
- COBBLEDICK, R. E. & SMALL, R. W. H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2924-2928.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.

*International Tables for X-ray Crystallography* (1959). Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.

KASHINO, S. & HAISA, M. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1819–1822.

KASHINO, S., SASAKI, M. & HAISA, M. (1973). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 1375–1379.

PÉREZ, S. & BRISSE, F. (1975a). *Acta Cryst.* B31, 2746–2747.

PÉREZ, S. & BRISSE, F. (1975b). *Canad. J. Chem.* 53, 3551–3556.

PÉREZ, S. & BRISSE, F. (1976a). *Acta Cryst.* B32, 470–474.

PÉREZ, S. & BRISSE, F. (1976b). *Acta Cryst.* B32, 1518–1521.

SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* B24, 63–76.

STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.

SUNDARARAJAN, P., LABRIE, P. & MARCHESSAULT, R. H. (1975). *Canad. J. Chem.* 53, 3557–3562.

WILLIAMS, D. E. (1969). *Acta Cryst.* A25, 464–470.

*Acta Cryst.* (1976). B32, 2115

## Crystal and Molecular Structure of 1-Phenyl-4,5-(D-glucofurano)imidazolidine-2-thione

BY R. JIMÉNEZ-GARAY, A. LÓPEZ-CASTRO AND R. MÁRQUEZ

*Departamento de Óptica y Sección de Física del Departamento de Investigaciones Físicas y Químicas de la Universidad de Sevilla (Centro Coordinado del CSIC), Universidad de Sevilla, Spain*

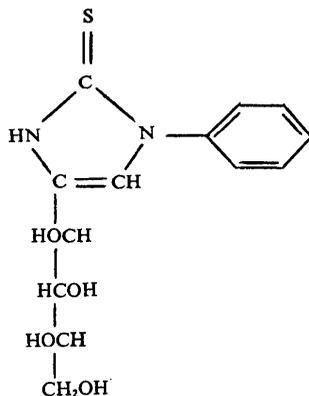
(Received 15 December 1975; accepted 19 January 1976)

The structure of the title compound,  $\text{SN}_2\text{O}_4\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ , has been determined by single-crystal X-ray analysis from diffractometer data. The space group is  $P2_12_12_1$  with  $a=12.442$  (5),  $b=11.464$  (6),  $c=9.582$  (3) Å,  $Z=4$ . The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares procedures to a final  $R$  of 0.041. The molecules are linked by van der Waals forces.

### Introduction

The crystal structure of 1-phenyl-4,5-(D-glucofurano)imidazolidine-2-thione has been determined as part of a research programme concerned with the conformational aspects of glucimidazols and C-nucleosides. For previous investigations in this series see listing in Conde, Moreno & Márquez (1975).

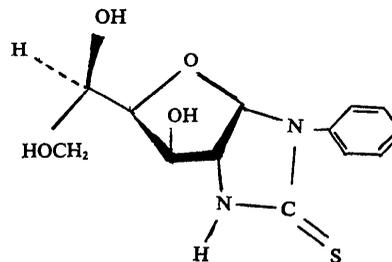
The compound given to us was originally formulated as 1-phenyl-4-(D-arabinotetrahydroxybutyl)imidazoline-2-thione.



This formula was established by NMR spectroscopy and oxidation analysis, but its molecular conformation could not be uniquely assigned and X-ray analysis was therefore suggested.

The structure determination reveals that the compound is consistent with the 1-phenyl-4,5-(D-glucofu-

rano)imidazolidine-2-thione conformation with the same empirical formula.



### Experimental

Single crystals of  $\text{SN}_2\text{O}_4\text{C}_{13}\text{H}_{16}$  were prepared and kindly supplied by Professor J. Fernández-Bolaños (Departamento de Química Orgánica of this University).

Preliminary rotation and Weissenberg photographs indicated orthorhombic symmetry. The only observed systematic absences were  $h00$  with  $h=2n+1$ ;  $0k0$  with  $k=2n+1$  and  $00l$  with  $l=2n+1$ , thus uniquely establishing the space group as  $P2_12_12_1$ .

The unit-cell parameters were determined by least-squares methods from 25 accurate  $2\theta$  values measured on an automatic four-circle diffractometer. The resulting values with other crystal data are:  $a=12.442$  (5),  $b=11.464$  (6),  $c=9.582$  (3) Å,  $V=1366.73$  Å<sup>3</sup>;  $M=296$ ;  $Z=4$ ;  $D_x=1.44$  g cm<sup>-3</sup>;  $F(000)=624$ .

Intensity data were collected by the  $\omega$ - $2\theta$  scan method on a Philips automated four-circle diffractom-