

Structure Cristalline de l'Acide Méthylènedithiodipropionique

PAR JOËL CANONNE, JEAN-CLAUDE BOIVIN, GUY NOWOGROCKI ET DANIEL THOMAS

Laboratoires de Physico-chimie des Solutions et de Cristallographie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 40, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

(Reçu le 28 janvier 1977, accepté le 8 février 1977)

Methylenedithiodipropionic acid, $C_7H_{12}O_4S_2$, crystallizes in the monoclinic system with $a = 9.126(4)$, $b = 4.881(2)$, $c = 23.14(1)$ Å, $\beta = 100.95(4)^\circ$, space group $C2/c$, $Z = 4$. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least squares. The final R value is 0.042 for 1262 reflexions. Space group Cc , which leads to $R = 0.038$, has not been retained because of disparities in the bond lengths. The structure is characterized by chains of molecules parallel to c which associate through hydrogen bonds. Short distances occur between hydroxyl O atoms of adjacent carboxyl groups. The C–S–C angle is $116.9(2)^\circ$. All bond lengths and angles are in good agreement with expected values.

Introduction

L'acide méthylènedithiodipropionique, $CH_2(SCH_2-CH_2CO_2H)_2$ (MDDP) (ou acide dithio-4,6 nonanedioïque), fait partie d'une série homologue d'acides polythiopolycarboxyliques dont l'étude des propriétés complexantes a été entreprise (Canonne, Nicole & Tridot, 1969, 1972). Afin de tenter de définir les relations entre la réactivité de ces acides et leur conformation, nous avons effectué l'étude structurale de l'acide MDDP.

Partie expérimentale

L'acide est préparé suivant la méthode de Ritter & Lover (1952) par thioacétalisation du méthanal par l'acide 3-mercaptopropionique.

Des échantillons monocristallins de qualité satisfaisante sont obtenus par évaporation très lente à température ambiante d'une solution aqueuse saturée de l'acide. L'analyse pondérale confirme la composition attendue (Canonne, Boivin, Nowogrocki & Thomas, 1976). L'échantillon retenu est un prisme droit à base parallélépipédique d'une dimension moyenne de 0,3 mm.

La maille est de symétrie monoclinique et appartient au groupe spatial Cc ou $C2/c$. Les paramètres et les intensités ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles Nonius CAD-4 équipé d'un mono-

chromateur en graphite isolant la radiation $K\alpha$ du molybdène. Le Tableau 1 rassemble les données cristallographiques.

Sur 3251 réflexions mesurées dans un quart d'espace réciproque ($\theta < 40^\circ$), 1262 ont une intensité supérieure à $3\sigma(I)$. L'utilisation de la radiation $K\alpha$ du molybdène permet de négliger les effets de l'absorption ($\mu = 5,5 \text{ cm}^{-1}$).

Détermination et affinement de la structure

Après correction de Lorentz–polarisation, une fonction de Patterson aiguisée révèle trois pics dont le plus intense peut être attribué au vecteur interatomique S–S. L'utilisation des phases déduites de cette hypothèse pour le calcul d'une synthèse de Fourier tridimensionnelle, suivant la méthode de l'atome lourd, n'a pas permis de révéler d'autres maxima de densité électronique exploitables.

L'étude de la structure a pu être menée à son terme à l'aide des méthodes directes en utilisant le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Le test de Wilson semble indiquer une distribution acentrique. Dans cette hypothèse, la solution possédant comme figures de mérite ABS FOM = 0,944, PSI ZERO = 0,283, COMB FORM = 2,336, révèle neuf pics. Compte-tenu des valeurs calculées des angles et des distances interatomiques, il est possible d'en retenir sept (deux S, un O, quatre C).

L'introduction de ces valeurs dans un programme d'affinement par moindres carrés utilisant la matrice entière conduit à une valeur de $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum F_o$ égale à 0,31. Le pseudo-axe d'ordre deux de la fraction de molécule révélée et la considération des sections de Fourier permettent alors d'introduire les 13 atomes de la chaîne. L'affinement dans le groupe Cc avec un coefficient d'agitation thermique isotrope pour

Tableau 1. *Données cristallographiques*

$a = 9,126(4)$ Å	Symétrie monoclinique
$b = 4,881(2)$	Groupe spatial Cc ou $c2/c$
$c = 23,14(1)$	$d_{\text{obs}} = 1,46 \text{ g cm}^{-3}$
$\beta = 100,95(4)^\circ$	$d_{\text{calc}} = 1,47$
$V = 1012 \text{ Å}^3$	$Z = 4$

tous les atomes aboutit à un indice R_1 de 0,19. La proximité des valeurs des paramètres affinés et de celles calculées dans l'hypothèse d'une symétrie effective d'ordre deux nous a incité à tenter d'affiner dans le groupe centrosymétrique en plaçant le carbone du groupement méthylène central en position particulière $(0, y, \frac{1}{2})$. A ce stade, l'affinement diverge.

L'introduction de facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes et de corrections de dispersion anormale (Cromer, 1965) pour l'atome de soufre ($\Delta f' = 0,13$, $\Delta f'' = 0,16$) dans le groupe d'espace Cc , abaisse la valeur de R_1 à 0,06. La réalisation d'une synthèse différence permet de localiser tous les atomes d'hydrogène. Tous se manifestent par un pic net, à l'exception toutefois des hydrogènes acides beaucoup plus difficiles à différencier. Un affinement réalisé en laissant fixes les paramètres de position des atomes d'hydrogène et en leur attribuant un facteur d'agitation thermique isotrope du même ordre que celui de l'atome auquel ils sont liés aboutit aux valeurs $R_1 = 0,038$ et $R_2 = \{[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}\} = 0,036$, les mesures étant toutes affectées d'un poids $w = 1$.

Une nouvelle tentative dans le groupe d'espace $C2/c$, à partir des valeurs moyennes de l'ensemble des positions atomiques calculées dans l'hypothèse Cc , voit cette fois l'affinement converger jusqu'à la valeur $R_1 = 0,046$ ($R_2 = 0,044$). Enfin, un affinement simultané dans le groupe $C2/c$ de tous les atomes de la structure en fixant le coefficient d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène conduit à un facteur $R_1 = 0,042$ ($R_2 = 0,039$).

L'examen des distances calculées dans le cas du groupe Cc fait apparaître une disparité des valeurs de longueur de liaison. C'est le cas notamment des deux liaisons C-S du carbone méthylénique central qui valent respectivement 1,769 et 1,821 Å. Une telle différence est difficilement acceptable. Ces remarques nous conduisent à retenir l'hypothèse centrosymétrique malgré la valeur légèrement supérieure des facteurs R .

Les coordonnées fractionnaires des atomes repérés sur la Fig. 1 sont répertoriés dans le Tableau 2. Le Tableau 3 rassemble les valeurs des distances et des

Tableau 2. Paramètres atomiques ($\times 10^5$, $\times 10^4$ pour H)

	x	y	z
O(1)	21424 (22)	51167 (57)	45035 (8)
O(2)	7265 (27)	16100 (54)	46090 (10)
C(1)	9698 (25)	38186 (56)	43667 (9)
C(2)	-2874 (23)	48531 (72)	38997 (9)
C(3)	2184 (27)	67051 (55)	34486 (10)
S	13624 (5)	50004 (18)	30040 (2)
C(4)	0	30716 (80)	25000
H(1)	1295 (41)	1130 (87)	4932 (18)
H(2)	-921 (33)	5963 (69)	4114 (13)
H(3)	-789 (33)	3060 (71)	3733 (14)
H(4)	815 (34)	8364 (70)	3637 (14)
H(5)	-686 (34)	7658 (70)	3185 (14)
H(6)	651 (32)	1790 (67)	2701 (13)

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons ($^\circ$)

C(1)-O(1)	1,232 (3)	O(2)-H(1)	0,86 (4)
C(1)-O(2)	1,254 (4)	C(2)-H(2)	0,99 (3)
C(1)-C(2)	1,506 (3)	C(2)-H(3)	1,03 (3)
C(2)-C(3)	1,518 (4)	C(3)-H(4)	1,02 (3)
C(3)-S	1,802 (3)	C(3)-H(5)	1,04 (3)
C(4)-S	1,800 (2)	C(4)-H(6)	1,03 (3)
S-S'	3,069 (1)		
O(1)-C(1)-O(2)	123,1 (5)	H(6)-C(4)-H(6')	105 (7)
O(1)-C(1)-C(2)	121,2 (4)	S-C(3)-H(4)	111 (3)
O(2)-C(1)-C(2)	115,7 (4)	S-C(3)-H(4)	107 (3)
C(1)-C(2)-C(3)	113,8 (4)	C(2)-C(3)-H(5)	111 (3)
C(2)-C(3)-S	113,7 (3)	C(2)-C(3)-H(4)	113 (4)
C(3)-S-C(4)	102,0 (2)	C(3)-C(2)-H(2)	108 (3)
S-C(4)-S'	116,9 (2)	C(3)-C(2)-H(3)	115 (4)
C(1)-O(2)-H(1)	120 (6)	C(1)-C(2)-H(2)	105 (3)
H(2)-C(2)-H(3)	113 (6)	C(1)-C(2)-H(3)	102 (3)
H(4)-C(3)-H(5)	101 (5)		

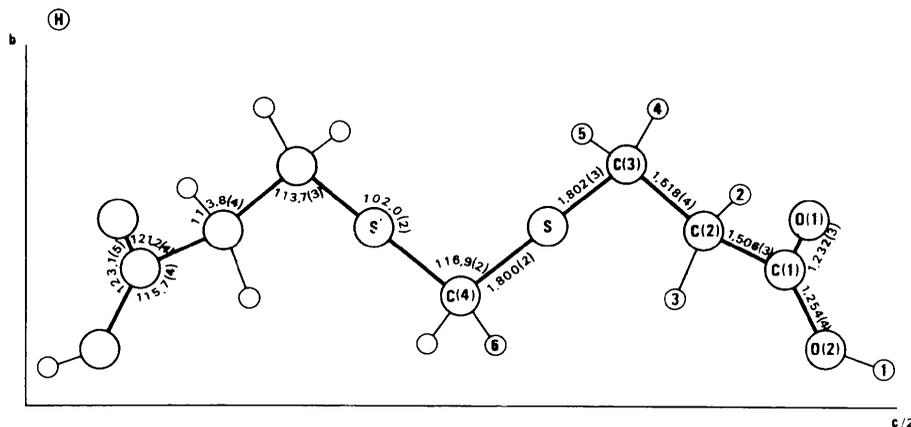


Fig. 1. Numérotation atomique d'une molécule projetée suivant l'axe Ox.

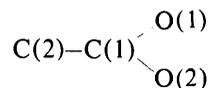
angles les plus significatifs non corrigées des effets d'agitation thermique.*

Description de la structure

La Fig. 2 représente la projection de la structure sur le plan xOz . Comme le laissait prévoir la valeur importante du paramètre c , elle montre la présence de chaînes orientées suivant Oz . Les deux liaisons C—S (Tableau 3) entre le soufre et le carbone du groupement méthylène central d'une part et le carbone de la chaîne propionique d'autre part sont pratiquement égales. La valeur de l'angle S—C(4)—S' [116,9 (2) °] est un peu plus élevée que celle calculée par Berthou, Jéminet, Laurent, Rerat & Rerat (1970) (115°) dans le bis(bromo-4 phénylthio)méthane. La distance S—S' [3,069 (1) Å] est nettement inférieure au double du rayon de van der Waals (1,85 Å). Il faut donc admettre une interaction entre ces atomes. De telles interactions entre atomes de S portés par le même carbone ont été signalées dans les bis-, tris- et tétrakis(phénylthio)méthanes par l'interprétation des spectres d'absorption UV (Jéminet & Kergomard, 1967). La liaison C(1)—C(2) (sp^2-sp^3) est assez courte, comme cela se rencontre généralement pour les liaisons adjacentes à un groupe carboxylique. Elle est en bon accord avec la valeur proposée par Housty & Hospital (1967) pour le même type de liaison dans la forme β de l'acide azélaïque (acide nonanedioïque): 1,509 Å. La liaison C(2)—C(3) (sp^3-sp^3) adjacente à la liaison C(3)—S est

également courte. Une contraction similaire a déjà été observée dans les sulfures, sulfones et sulfoxydes organiques (Svinning, Mo & Bruun, 1976).

Le groupe carboxylique



peut être considéré comme plan, aucun des atomes (Tableau 4) n'étant à plus de 0,007 Å du plan moyen I. Les longueurs des deux liaisons C—O sont peu différentes. Ceci indique un caractère de double liaison

Tableau 4. Equation des plans moyens et distances (Å) des atomes au plan

X, Y, Z sont rapportés à des coordonnées orthogonales obtenues par la transformation

$$\begin{cases} X \\ Y \\ Z \end{cases} = \begin{vmatrix} a & 0 & c \cos \beta \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \sin \beta \end{vmatrix} \begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$$

Le code de symétrie est donné dans le Tableau 5.

Plan I: $0,5188 X - 0,5026 Y - 0,6915 Z + 8,341 = 0$

O(1)*	-0,003	H(1)	-0,197
O(2)*	-0,002	O(1) ⁱ	-0,167
C(1)*	0,007	O(2) ⁱⁱ	-1,307
C(2)*	-0,002		

Plan II: $0,5504 X - 0,5215 Y - 0,6520 Z + 7,996 = 0$

O(1)*	0,009	O(2) ^{i*}	-0,009
O(2)*	0,009	O(1) ^{i*}	-0,009
C(1)*	-0,013	H(6)	-0,139
C(1) ^{i*}	0,013	O(2) ⁱⁱ	-1,248

* Atomes définissant le plan.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32517: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

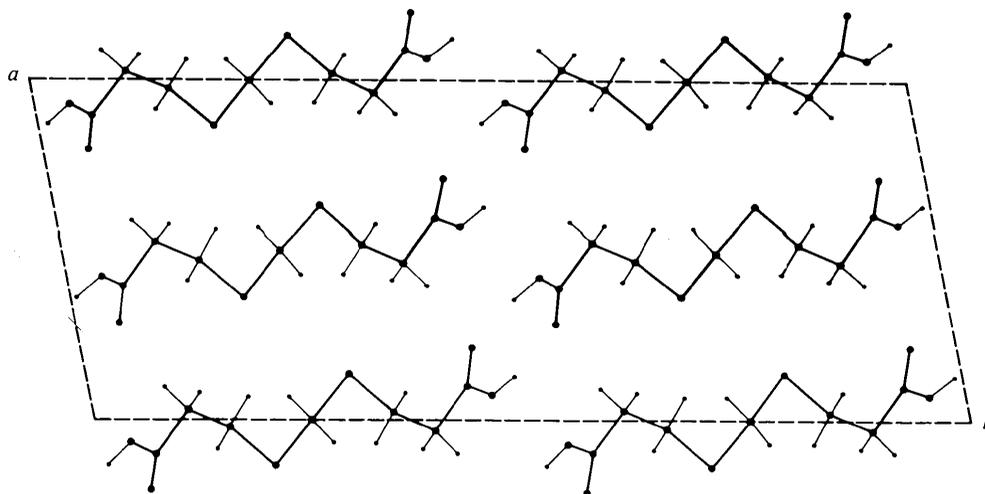


Fig. 2. Projection d'une maille suivant l'axe Oy .

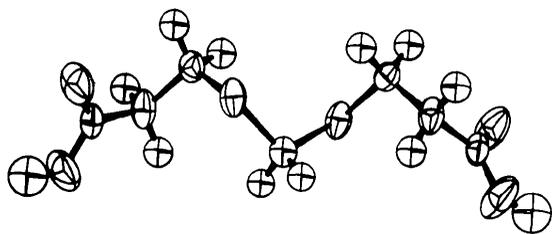


Fig. 3. Configuration spatiale d'une molécule. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont tracés à un niveau de probabilité de 50%.

faiblement marqué. Cette constatation, alliée à l'existence d'une agitation thermique importante, permet d'expliquer la faible différenciation du pic dû à l'hydrogène acide sur les synthèses différence. La Fig. 3 représente la configuration dans l'espace de la molécule de MDDP, tracée à l'aide d'un ordinateur Hewlett-Packard 9825 utilisant un programme (Nowogrocki, 1976) dérivé de *ORTEP* (Johnson, 1965).

Liaisons hydrogène

Les liaisons intermoléculaires s'effectuent par l'intermédiaire de ponts hydrogène (Fig. 4). Les distances O(2)—H(1) et H(1)—O(1)ⁱ valent respectivement 0,86 (4) et 1,84 (4) Å pour une distance O—O de 2,682 (3) Å. La première de ces valeurs est faible mais ceci résulte sans doute de la difficulté à localiser précisément cet hydrogène. La courte distance

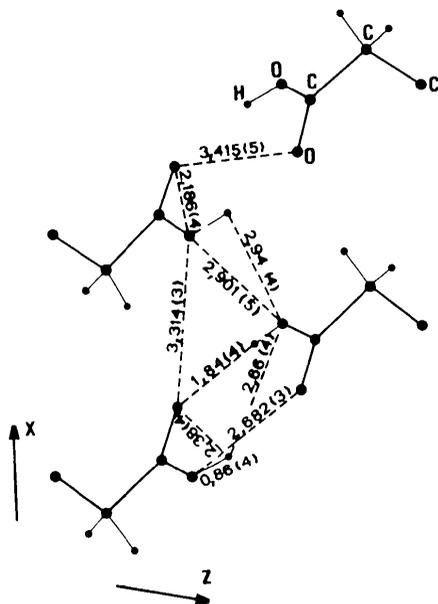


Fig. 4. Liaisons intermoléculaires et distances (Å) au voisinage des groupements carboxyliques.

Tableau 5. Distances intermoléculaires (Å) et angles (°)

O(1)—O(2) ⁱ	2,682 (3)	O(2)—O(2) ⁱⁱ	2,901 (5)
O(1)—O(1) ^j	3,415 (5)	O(2)—H(1) ⁱⁱ	2,66 (4)
O(1)—H(1) ^j	1,84 (4)	O(2)—H(1) ^j	2,94 (4)
O(1)—O(2) ⁱⁱⁱ	3,315 (3)	C(1)—O(1)—O(2) ^j	120,2 (3)
O(1)—H(2) ^{iv}	2,94 (3)	C(1)—O(2)—O(1) ^j	116,6 (3)
O(1)—H(3) ⁱⁱⁱ	3,18 (3)	O(2)—H(1)—O(1) ^j	168 (20)

Code de symétrie:

(i)	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + 1$	(iii)	$x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$
(ii)	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + 1$	(iv)	$x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$

O(2)—O(2)ⁱⁱ égale à 2,901 (5) Å permet d'envisager l'existence d'une interaction bifurquée par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène sans qu'il soit possible, comme le précise Leiserowitz (1976), de l'assimiler à une véritable liaison hydrogène. Les distances C(1), O(1), O(2), O(1)^j, O(2)^j, C(1)^j au plan moyen II sont reportées dans le Tableau 4. La distance de l'hydrogène liant à ce plan moyen vaut 0,139 Å. L'angle dièdre entre les plans I et II est égal à 3°.

Il n'existe pas d'autres liaisons hydrogène intermoléculaires (Tableau 5), la cohésion entre chaînes parallèles étant renforcée par l'action des forces de van der Waals.

L'étude structurale de l'acide méthylènedithiodiacétique CH₂(SCH₂CO₂H)₂ actuellement en cours, sera suivie de celle des sels ioniques et des complexes des métaux de transition afin d'établir les relations existant entre les propriétés chimiques et la structure de ces composés.

Références

- BERTHOU, J., JÉMINET, G., LAURENT, A., RERAT, B. & RERAT, C. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **271**, 516–518.
- CANONNE, J., BOIVIN, J. C., NOWOGROCKI, G. & THOMAS, D. (1976). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **282**, 121–123.
- CANONNE, J., NICOLE, J. & TRIDOT, G. (1969). *Chim. Anal. (Paris)*, **51** (7), 317–320.
- CANONNE, J., NICOLE, J. & TRIDOT, G. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **275**, 191–193.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 289–295.
- JÉMINET, G. & KERGOMARD, A. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3233–3243.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LEISEROWITZ, L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 775–802.
- NOWOGROCKI, G. (1976). Programme non publié.
- RITTER, J. & LOVER, J. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 5576–5577.
- SVINNING, T., MO, F. & BRUUN, T. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 759–767.