

Structure Cristalline du Furanne-3,4-dicarboxylate Acide de Potassium et de son Dérivé *O*-Deuté

PAR S. JAULMES

Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

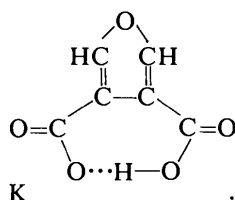
(Reçu le 6 juillet 1977, accepté le 18 juillet 1977)

Potassium hydrogen furan-3,4-dicarboxylate crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$ with $a = 8.154$, $b = 11.598$, $c = 3.7239$ Å, $\alpha = 91.75$, $\beta = 100.13$, $\gamma = 91.02^\circ$ and $Z = 2$. The structure has been solved by the heavy-atom method and refined by least-squares procedures to a final R value of 0.047 for 2033 reflexions. The furan ring and the two carboxylic groups are coplanar. K^+ is surrounded by seven O atoms, and by an eighth at a longer separation. The structure of the *O*-deuterated compound is not significantly different.

Introduction

La structure cristalline de l'acide furanne-3,4-dicarboxylique a permis à Williams & Rundle (1964) de confirmer l'existence dans cette molécule d'une très forte liaison hydrogène intramoléculaire que laissait d'ailleurs présager l'importante différence entre les deux constantes de dissociation de ce diacide.

Dans le cadre des études structurales effectuées dans le laboratoire de L. Bardet à la Faculté de Pharmacie de Montpellier sur une série de composés hétérocycliques, l'analyse des spectres de vibration du furanne-3,4-dicarboxylate acide de potassium (Cassanas & Bardet, 1977) a permis de démontrer l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire dans ce composé dont la structure éventuelle serait alors:



La détermination de la structure cristalline de ce sel acide a été entreprise dans le but d'une part de préciser la géométrie et la symétrie du monoanion, d'autre part de caractériser la liaison hydrogène en localisant l'atome d'hydrogène intéressé.

La connaissance de la géométrie de la molécule (longueurs et angles des liaisons) doit permettre le calcul des fréquences *a priori* des bandes Raman et infra-rouge, calcul qui constitue une base de critères d'attribution des vibrations fondamentales.

En outre l'utilisation de la substitution isotopique se révélant d'un grand intérêt en spectrométrie de vibration, en particulier pour l'attribution des vibrations propres au vibreur OH, il nous a paru nécessaire de

déterminer la structure du composé *O*-deuté et de la comparer à celle du furanne-3,4-dicarboxylate acide de potassium.

Données expérimentales

Le composé a été préparé par action de l'acide furanne-3,4-dicarboxylique sur de la potasse en quantité stoechiométrique. Le sel obtenu est ensuite recristallisé dans l'eau.

Le cristal transparent, de forme parallélépipédique avait les dimensions $960 \times 240 \times 560$ μm . Le système est triclinique $P\bar{1}$ avec les paramètres: $a = 8,154$ (4), $b = 11,598$ (5), $c = 3,7239$ (3) Å, $\alpha = 91,75$ (3), $\beta = 100,13$ (3), $\gamma = 91,02$ (4) $^\circ$; $Z = 2$ et $\mu = 8$ cm^{-1} pour la radiation $K\alpha$ du molybdène; $D_o = 1,90$, $D_c = 1,89$ g cm^{-3} .

Les intensités de 2033 réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Syntex. On utilise un balayage sur $\omega - 2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 = -0,7^\circ$ à $2\theta_2 = +0,7^\circ$, θ_1 et θ_2 étant respectivement les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, puis de l'absorption à partir du modèle décrit ci-dessus (programme du laboratoire de J. A. Ibers) d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965).

Détermination de la structure

L'interprétation de la fonction de Patterson tridimensionnelle a donné les coordonnées x , y et z de l'atome de potassium. La structure a ensuite été résolue par la méthode de l'atome lourd: la densité électronique

calculée avec les phases du potassium permet de localiser les positions de tous les atomes de la molécule.

Les positions des trois atomes d'hydrogène ont été ensuite déterminées à partir des sections de Fourier des différences ($F_o - F_c$).

L'affinement par la méthode des moindres carrés a été réalisée à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de structure y sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par Cromer & Waber (1965) pour le potassium, le carbone, l'oxygène et l'hydrogène. On a donné à tous les atomes d'hydrogène un facteur d'agitation thermique isotrope fixe de $2,0 \text{ \AA}^2$ (valeur moyenne du coefficient de température trouvée par la méthode de Wilson). Les cycles d'affinement ont été effectués de la manière suivante:

– deux cycles d'affinement en fixant les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone, d'oxygène et de potassium et en laissant varier les coordonnées des atomes d'hydrogène;

– deux cycles d'affinement en fixant toutes les coordonnées des atomes d'hydrogène et en laissant évoluer les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope des autres atomes. Après avoir répété plusieurs fois ce processus les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique ne varient plus et le facteur R a la valeur 0,047 pour 2033 réflexions.*

Les valeurs finales des coordonnées atomiques sont groupées dans le Tableau 1. Les écarts types sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses.

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32943; 35 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.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives* ($\times 10^4$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
K	2105 (1)	1039 (1)	9897 (2)
O(1)	1536 (3)	5385 (2)	2703 (7)
C(2)	868 (3)	6379 (2)	3805 (8)
C(3)	2020 (3)	7250 (2)	4208 (6)
C(4)	3512 (3)	6758 (2)	3257 (6)
C(5)	3130 (3)	5627 (2)	2388 (8)
C(6)	1664 (3)	8434 (2)	5404 (6)
O(7)	9699 (2)	1349 (2)	3735 (6)
O(8)	7186 (2)	783 (2)	4526 (6)
C(9)	5158 (3)	7303 (3)	3119 (7)
O(10)	6271 (3)	6760 (2)	2073 (7)
O(11)	5376 (2)	8390 (2)	4124 (6)
H(1)	9766 (56)	6328 (40)	4297 (120)
H(2)	3555 (55)	4883 (41)	1406 (122)
H(3)	4219 (56)	8828 (40)	4375 (120)

Le composé deutéré

Le deutérium remplace l'hydrogène du carboxyle libre [noté H(3) précédemment].

Le cristal se présente comme le précédent: transparent, de forme parallélépipédique, avec les dimensions $960 \times 380 \times 320 \text{ \mu m}$. Le système est triclinique $P\bar{1}$ avec les paramètres: $a = 8,125 (6)$, $b = 11,583 (5)$, $c = 3,716 (2) \text{ \AA}$, $\alpha = 91,75 (3)$, $\beta = 100,24 (4)$, $\gamma = 91,16 (3)^\circ$; $Z = 2$.

Les intensités de 1823 réflexions ont été enregistrées selon la même technique que précédemment. Un premier affinement a été fait en introduisant les positions de tous les atomes de la structure précédente sans les hydrogènes. Après deux cycles d'affinement le facteur R atteint la valeur 0,05.

Tableau 2. *Coordonnées atomiques relatives* ($\times 10^4$) du composé deutéré

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
K	2099 (1)	1030 (1)	9896 (1)
O(1)	1534 (2)	5387 (1)	2713 (6)
C(2)	877 (3)	6380 (2)	3807 (7)
C(3)	2018 (2)	7252 (2)	4210 (6)
C(4)	3510 (2)	6758 (2)	3244 (6)
C(5)	3131 (3)	5640 (2)	2397 (7)
C(6)	1668 (2)	8441 (2)	5394 (6)
O(7)	9694 (2)	1349 (1)	3735 (5)
O(8)	7184 (2)	784 (1)	4521 (6)
C(9)	5160 (2)	7297 (2)	3100 (6)
O(10)	6269 (2)	6758 (1)	2057 (6)
O(11)	5379 (2)	8390 (1)	4118 (5)
H(1)	9787 (50)	6338 (35)	4489 (130)
H(2)	3691 (50)	4961 (35)	1522 (130)
D(3)	4245 (50)	8741 (35)	4521 (130)

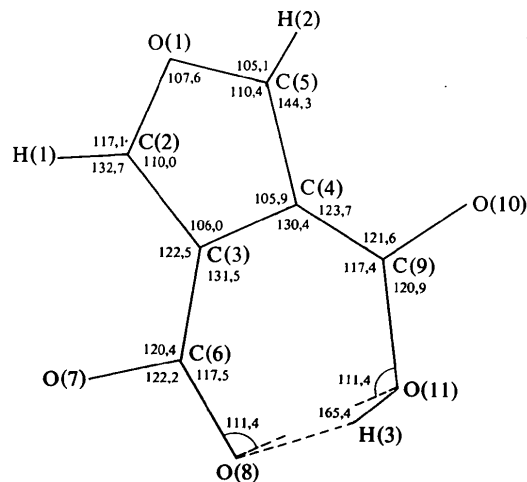


Fig. 1. Le furanne-3,4-dicarboxylate acide de potassium avec les angles de valence (les écarts types sont tous égaux à $0,2^\circ$).

Les positions des deux atomes d'hydrogène et de l'atome de deutérium ont été ensuite déterminées à partir des sections de Fourier des différences ($F_o - F_c$). Les cycles d'affinement ont été menés selon le même processus que pour le furanne-3,4-dicarboxylate acide de potassium. Le facteur R atteint finalement la valeur 0,033 pour 1826 réflexions.*

Les valeurs finales des coordonnées atomiques sont groupées dans le Tableau 2. Voir Fig. 1 pour la numérotation.

Description de la structure

Dans la structure de l'acide dicarboxylique-3,4 résolue par Williams & Rundle (1964), il ressort que la molécule présente un plan de symétrie (plan m de la maille monoclinique $P2_1/m$); ce plan de symétrie disparaît dans le cas du sel monopotassique, la symétrie de la maille s'abaisse et le sel monopotassique cristallise dans le système triclinique. En outre la présence de l'atome de potassium modifie les liaisons entre les molécules.

Les atomes du cycle furanne sont dans le même plan [l'angle dièdre entre les plans O(1)C(2)C(3) et O(1)C(5)C(4) est égal à $0,3 \pm 0,3^\circ$]. Les deux groupements carboxyliques CO_2^- sont presque dans le

plan du furanne. Les angles dièdres entre les plans CO_2^- et le plan furanne sont égaux à $4,4 \pm 0,3^\circ$ et $3,2 \pm 0,3^\circ$. Les longueurs des liaisons C—C et C—O dans le cycle furanne (Tableau 3) sont très voisines de celles trouvées par Bak, Christensen, Dixon, Hansen-Nygaard, Andersen & Schottländer (1962). Elles sont d'ailleurs voisines de celles qui sont données pour les atomes homologues dans l'acide furanne-3,4-dicarboxylique, par Williams & Rundle (1964). Les groupements carboxyliques sont semblables. Tous les deux ont une liaison C—O courte, 1,23 Å, qui correspond à la double liaison C=O, et une liaison C—O plus longue, 1,29 et 1,30 Å (Tableau 3), qui correspond à la simple liaison C—O⁻. Cette dissymétrie du groupement CO_2^- se rencontre souvent en chimie organique, par exemple dans l'acide phtalique (Derissen, 1974).

Les trois atomes d'hydrogène sont pratiquement dans le plan de la molécule (Tableau 4). Toutefois l'hydrogène qui crée la liaison intramoléculaire n'est pas sur la droite O(8)···O(11), ni sur sa médiatrice.

* Voir la note précédente.

Tableau 3. Distances interatomiques avec leurs écarts types entre parenthèses (en Å)

Le deutérium remplace H(3) dans le composé deutéré.

	$\text{C}_6\text{O}_5\text{H}_3\text{K}$	$\text{C}_6\text{O}_5\text{H}_2\text{DK}$
O(1)—C(5)	1,351 (3)	1,350 (3)
O(1)—C(2)	1,365 (3)	1,360 (3)
C(2)—C(3)	1,353 (3)	1,343 (3)
C(5)—C(4)	1,356 (3)	1,340 (3)
C(3)—C(4)	1,448 (3)	1,448 (3)
C(2)—H(1)	0,95 (5)	0,96 (4)
C(5)—H(2)	1,02 (4)	0,99 (4)
C(3)—C(6)	1,479 (3)	1,481 (3)
C(6)—O(7)	1,237 (3)	1,234 (2)
C(6)—O(8)	1,290 (3)	1,277 (2)
C(4)—C(9)	1,483 (3)	1,478 (3)
C(9)—O(10)	1,225 (3)	1,219 (3)
C(9)—O(11)	1,303 (3)	1,309 (2)
O(8)—O(11)	2,438 (3)	2,436 (2)
O(8)—H(3)	1,36 (4)	1,39 (4)
O(11)—H(3)	1,09 (4)	1,05 (4)
K—O(8)	2,999 (3)	2,991 (2)
K—O(11)	2,805 (2)	2,798 (2)
K—O(7)	2,646 (2)	2,642 (2)
K—O(7)	2,782 (2)	2,772 (2)
K—O(11)	2,827 (2)	2,823 (2)
K—O(8)	2,769 (2)	2,762 (2)
K—O(10)	3,022 (3)	3,029 (2)

Tableau 4. Distances des atomes au plan du cycle furannique (en Å)

O(8)	0,087 (6)	O(10)	0,045 (8)
O(7)	0,071 (8)	H(3)	0,168 (7)
O(11)	0,037 (6)		

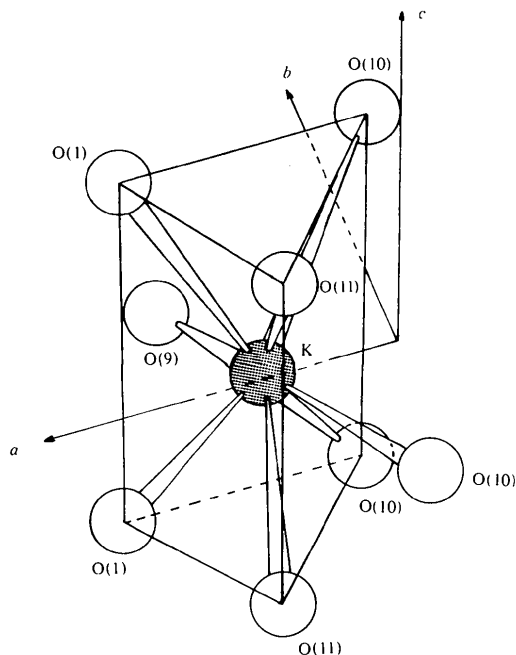


Fig. 2. Environnement du potassium.

Cette liaison O—H...O n'est pas symétrique contrairement à ce que pensait Williams & Rundle (1964) dans le cas de l'acide, où ils n'ont pas pu mettre en évidence les atomes d'hydrogène.

Dans le cas du composé deutéré les atomes d'oxygène et de carbone occupent sensiblement les mêmes positions dans la molécule. (Le Tableau 3 donne les distances interatomiques dans le cas de ce composé deutéré.)

Les distances O—H sont du même ordre de grandeur (1 Å) que dans le cas précédent. La seule modification sensible est la position du deutérium D(3) qui se trouve presque sur la droite O(8)...O(11) [angle O(11)—D(3)—O(8) = 176 (1)°], alors que le H(3) en est légèrement décalé [angle O(11)—H(3)—O(8) = 165 (1)°]. Et les distances O—D et O—H ne sont pas significativement différentes. La distance O(8)—O(11) reste constante.

L'ion K⁺ est entouré par sept atomes d'oxygène (Tableau 3), un huitième atome d'oxygène se trouve également dans son voisinage mais la distance K—O est dans ce dernier cas nettement plus longue: 3,253 Å. Six de ces atomes (ceux dont les distances K—O sont les plus courtes) forment un prisme à base triangulaire. Ils appartiennent tous à six molécules différentes qui sont dans six mailles voisines. Le septième et le huitième atomes d'oxygène appartiennent à deux des molécules déjà liées au potassium (Fig. 2). Finalement le potassium échange des liaisons avec six molécules. Et c'est par l'intermédiaire de l'ion K⁺ que les molécules sont reliées les unes aux autres.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 119–124

The Crystal and Molecular Structure of Oxobis[triphenylgermanium(IV)]

BY C. GLIDEWELL* AND D. C. LILES

Chemistry Department, University of St Andrews, Fife KY16 9ST, Scotland

(Received 30 June 1977; accepted 28 July 1977)

Crystals of oxobis[triphenylgermanium(IV)], O(Ph₃Ge)₂, are triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 15.553$ (2), $b = 11.048$ (3), $c = 9.708$ (2) Å, $\alpha = 109.54$ (1), $\beta = 92.68$ (1), $\gamma = 103.08$ (2)°, $Z = 2$. The structure was solved by the Patterson method using diffractometer data, and refined by full-matrix least squares to $R = 0.048$ for 4218 unique reflections. The principal geometrical parameters are: $r(\text{Ge—O})$ 1.767 (2) Å; $\angle(\text{Ge—O—Ge})$ 135.2 (2)°; $r(\text{Ge...Ge})$ 3.268 (1) Å; $r(\text{Ge—C})$ 1.942 (3) Å.

Introduction

As part of a programme to test, and extend the application of, the hard-atom model of molecular

* To whom correspondence should be addressed.

Conclusion

La résolution de ces structures a permis de déterminer avec précision les distances intermoléculaires et a montré que les deux groupements carboxyles sont très semblables.

D'autre part on a pu mettre en évidence que la liaison intramoléculaire n'est pas symétrique, aussi bien dans le cas du furanne-3,4-dicarboxylate acide de potassium que de son homologue deutéré; et que la distance O(8)—O(11) n'est pas modifiée par le remplacement de l'hydrogène par du deutérium.

Je remercie Mme G. Cassanas qui a préparé des cristaux des deux composés et M C. Dagron qui a isolé et taillé les deux cristaux utilisés dans ce travail.

Références

- BAK, B., CHRISTENSEN, D., DIXON, W. B., HANSEN-NYGAARD, L., ANDERSEN, J. & SCHOTTLÄNDER, M. (1962). *J. Mol. Spectrosc.* **9**, 124–129.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CASSANAS, G. & BARDET, L. (1977). A paraître.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–108.
- DERISSEN, J. L. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2764–2765.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- WILLIAMS, D. E. & RUNDLE, R. E. (1964). *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1660–1666.

configuration at C, N and O (Glidewell, 1975, 1976, 1977) we have determined the molecular structure of oxobis[triphenylgermanium(IV)], O(Ph₃Ge)₂; our major interest in this structure was the geometry of the OGe₂ fragment, in particular the Ge...Ge distance. A structure determination of rather low precision (single-